

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

3.1. Einführung

Bei den Edelmetallen ist das d-Band gefüllt, die Fermifläche liegt energetisch um den Betrag des *ITT* (*Interband Transition Threshold*) über der d-Band-Kante. Die Temperaturabhängigkeiten der optischen Konstanten zeigen sich in erster Linie in Übergängen an die Fermikante, Kap.(1.4)₃₀. Wegen der hohen *DOS* (*Density Of States*) an der d-Band-Oberkante, Abb.(1.16)₃₁, liegen diese Übergänge im Bereich des *ITT*, für Gold z.B. bei $\Delta E = 2.48 \text{ eV}$, was einer Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 500 \text{ nm}$ entspricht. Für Gold wurde ein Modell für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega, T_e)$ verwendet, das zu sehr guten Übereinstimmungen von Theorie und Experiment in einem weiten Wellenlängenbereich geführt hat.

Für die Übergangsmetalle, bei denen die Fermienergie im d-Band liegt, ist ein solches Modell für die Reflektivität R aufgrund einer größeren Anzahl von Beiträgen schwieriger zu formulieren. Insbesondere müsste der Einfluss der Gittertemperatur stärker berücksichtigt werden $R \rightarrow R(\omega, T_e, T_l)$. Ein solches Modell würde eine detaillierte und temperaturabhängige Bandstrukturanalyse voraussetzen. In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die Parameter der Temperaturdynamik zu ermitteln, ohne auf die Reflektivitätsauswertung der Nichtgleichgewichtstemperaturen angewiesen zu sein. Stattdessen wird die Reflektivität im Gleichgewicht von Elektronen und Phononen in Abhängigkeit von der Intensität der eingestrahnten Laserpulse gemessen, was eine modellunabhängige Kalibrierung erlaubt.

Einige der in diesem Kapitel vorgestellten Daten sind aus einer Kooperation mit Mischa Bonn¹ vom Fritz-Haber-Institut [98] hervorgegangen und in [99] veröffentlicht.

Um die Unterschiede im Relaxationsverhalten zu verdeutlichen, sind in Abb.(3.1)₄₈ die transienten Reflektivitäten von verschiedenen Metallen gezeigt. Obwohl die Daten nicht quantitativ ausgewertet werden, können doch Korrelationen zwischen den Kurven und der elektronischen Struktur gemacht werden. Die Anregung bei diesen Messungen wurde wie auch bei den Messungen aus Abb.(1.4)₁₀ durch *pump*-Pulse mit $\lambda = 400 \text{ nm}$ durchgeführt, die *probe*-Wellenlänge wurde optimiert, um eine maximale Reflektivitätsänderung zu erreichen, sie ist im jeweiligen Graph in Abb.(3.1)₄₈ angegeben.

Der für Gold und Kupfer typische Verlauf der Reflektivitätsänderung für Übergänge zur Fermikante ist zu erkennen, vergleiche mit Abb.(1.4)₁₀. Die unterschiedliche Ge-

¹ sowie D. Denzler, S. Funk und M. Wolf

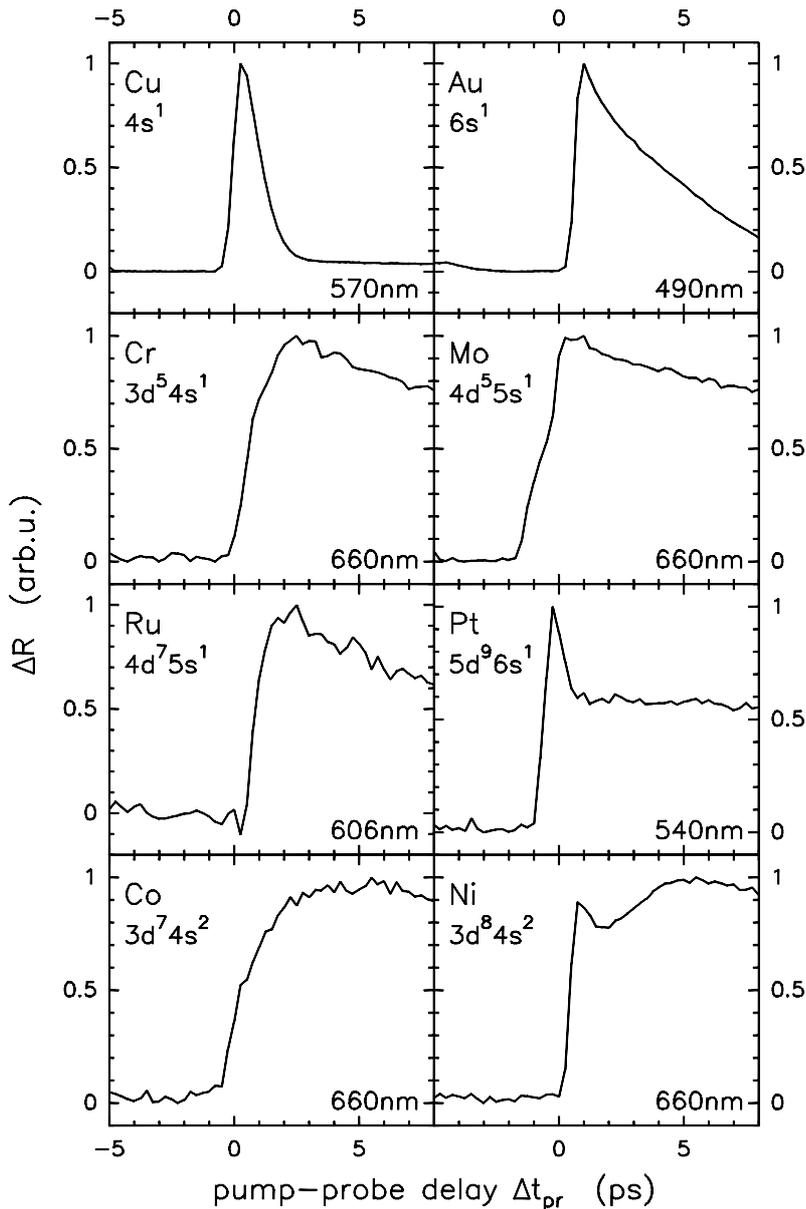


Abbildung 3.1.:

Typische transiente Reflektivitätsänderungen $\Delta R/R$ an verschiedenen Metallen nach Anregung mit $\lambda = 400\text{nm}$. Die probe-Wellenlänge wurde angepasst, um eine maximale Änderung zu beobachten und ist in den Graphen angegeben. Zu erkennen ist der Unterschied im Relaxationsverhalten zwischen den Edel- und den Übergangsmetallen, der wesentliche Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplung wird besprochen. Zum groben Vergleich sind die Bandstrukturen dieser Metalle in [100] zu finden.

schwindigkeit der Relaxation ist auf die beim Kupfer fünfmal größere Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g zurückzuführen, siehe Tab.(3.2)₆₆. Der Verlauf von $\Delta R(t)$ für Gold und Kupfer unterscheidet sich deutlich von dem der Übergangsmetalle. Zum einen liegt das wiederum an der – durch die größere Zustandsdichte an der Fermikante – wesentlich größeren Kopplungskonstante g und elektronischen Wärmekapazität C_e der Übergangsmetalle. Dies hat zur Folge, dass die Energie schneller vom Elektronenbad an das Phononensystem gegeben wird. Damit werden die der Anregung folgenden Elektronentemperaturen nicht so groß wie bei den Edelmetallen und durch die hohe Wärmekapazität des Gitters wird mehr Energie nahe der Probenoberfläche gebunden. In der Folge wird das Gitter heißer und die Energie diffundiert langsamer in die Tiefe des Materials. Zum anderen ist die Sensitivität der Reflektivitätsmessungen für die Gittertemperatur bei den Edelmetallen gering, wie in Kap.(1.4)₃₀ besprochen wurde.

Die Abb.(3.2) zeigt einen Ausschnitt aus dem Periodensystem der Elemente. Durch Schat-

VIB		VIIB		VIII		VIII		VIII		IB	
24 [Ar]3d ⁵ 4s Cr	25	26	27 [Ar]3d ⁷ 4s ² Co	28 [Ar]3d ⁸ 4s ² Ni	29 [Ar]3d ¹⁰ 4s Cu						
42 [Kr]4d ⁵ 5s Mo	43	44 [Kr]4d ⁷ 5s Ru	45	46	47						
74	75	76	77	78 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s Pt	79 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s Au						

Abbildung 3.2.: Periodensystem der Elemente, hervorgehoben sind die in Abb.(3.1) untersuchten Metalle. Ähnlichkeiten im Relaxationsverhalten, sind durch Grauschattierungen gruppiert: die Edelmetalle Au und Cu dunkelgrau, Co und Ni mit starkem Gitteranteil im Reflexionssignal hellgrau und Cr, Mo, Ru durch ein mittleres Grau, Pt zeigt ein Mischverhalten.

tierungen sind die Elementgruppen betont, die in Abb.(3.1) eine große Ähnlichkeit im Reflexionsverhalten zeigen, wie z.B. Chrom, Molybdän und Ruthenium, die eine halbvolle d-Schale und ein s-Elektron besitzen. Platin liegt nach Bewertung der transienten Reflektivität zwischen den Edelmetallen und der Cr–Mo–Ru–Gruppe. Beim Cobalt und Nickel dagegen scheint die Reflektivitätsänderung in erster Linie durch den Gittereinfluss bestimmt zu sein, was ein Vergleich mit dem berechneten, zeitlichen Gittertemperaturprofil von Gold in Abb.(1.6)₁₇ verdeutlicht. Wenn sich auch die Reflektivitätsverläufe mit der Wahl der Wellenlänge ändern, so enthalten die Kurven doch Informationen über die elektronische Konfiguration der Metalle. Diese Überlegungen zu Abb.(3.1) verdeutlichen die Schwierigkeit, die bei der Interpretation dieser Kurven entsteht, zwischen dem Einfluss der elektronischen Struktur auf die Kopplung und dem Einfluss auf die Reflektivität unterscheiden zu können. Daher wurde ein Verfahren eingeführt, bei dem die Reflektivität nur im kalibrierbaren Gleichgewichtsbereich bestimmt wird.

3.2. Konkurrenz von Diffusion und Kopplung

Die Anwendbarkeit des Zwei-Temperatur-Modells zur Beschreibung und Auswertung von experimentellen Daten hängt an zwei Forderungen: zum einen muss sich der elektronische Zustand durch eine Temperatur beschreiben lassen, was die Thermalisierung von Nichtgleichgewichtselektronen (und die Berücksichtigung von deren Wirkungen) voraussetzt und die zu beschreibenden Zeiten auf $t > \tau_{th}$ beschränkt. Zum anderen ist die Kenntnis der optischen Konstanten $\varepsilon(\omega, T_e, T_l)$ erforderlich. Wie in der Einführung besprochen, wurde das letztere Problem für die Edelmetalle in Kap.(1.4)₃₀ durch ein Modell von Conrad und Hohl-

feld [8, 33, 36] basierend auf Jah, Warke und Rustagi [74, 75] gelöst. Die Notwendigkeit des Modells ergibt sich aus der Tatsache, dass die transienten erreichten Temperaturen im Bereich mehrerer tausend Kelvin liegen können und eine Gleichgewichts–Kalibrierungsmessung unmöglich machen, da die Schmelztemperatur der Materialien wesentlich niedriger liegt.

Die Technik, die hier vorgestellt wird, umgeht die Notwendigkeit einer theoretischen Formulierung von $R(\omega, T_e, T_l)$. Stattdessen basiert sie auf der Messung der Reflektivität R im thermalisierten Zustand, das heißt für Zeiten $t > \tau_{ep}$ und für $T_e(z) \approx T_l(z)$. Zur Illustration dieser Größen siehe Abb.(1.1)₇ und Abb.(1.15)₂₉. Trotz dieser “späten” Beobachtung kann mit dieser Messung auf die schnelle Nichtgleichgewichtsdynamik und auf die im *TTM* involvierten Konstanten geschlossen werden. Dies geschieht durch die indirekte Variation der Diffusionsstärke im Elektronengas und der entsprechenden Messung von ΔR im Gleichgewicht.

Die Leitfähigkeit K_e ist proportional der Elektronentemperatur T_e in allen in diesen Experimenten erreichten Temperaturbereichen², wie aus Gl.(1.11)₁₃ hervorgeht:

$$\left. \begin{aligned} K_e(T_e) &= \frac{2 \cdot C_e(T_e) \cdot E_F}{3 \cdot m \cdot v} \\ C_e(T_e) &= A_e \cdot T_e \end{aligned} \right\} \Rightarrow K_e \sim T_e \quad (3.1)$$

In dem Differentialgleichungssystem, Gl.(1.15)₁₆ und Gl.(1.16)₁₆, das das Zwei–Temperatur–Modell ausmacht, geht die Elektronentemperatur damit nur in den Term der elektronischen Diffusion mit höherer Ordnung ein: $\nabla(K_e \nabla T_e)$ hängt nichtlinear von T_e ab. Dies ermöglicht ein Verschieben der Größenverhältnisse von diesem Diffusionsterm und dem Kopplungsterm $g \cdot (T_e - T_l)$ mit der erreichten Maximaltemperatur des Elektronengases. Wird also die absorbierte Energiedichte (und damit die maximale Elektronentemperatur) erhöht, sollte der Diffusionsterm an Gewicht gewinnen und die Energie in die Tiefe abführen, während für geringere Intensitäten der Kopplungsterm an Einfluss gewinnt und die Energie stärker an der Oberfläche lokalisiert wird. Entsprechend sollte die Oberflächen–gleichgewichtstemperatur mit zunehmender Anregungsintensität abnehmen. Der Zustand des Gleichgewichts zwischen Elektronengas und Gitter, der hier gemeint ist, darf nicht verwechselt werden mit dem Zustand der Stationarität, in dem das Probenmaterial homogen geheizt ist.

Die Ergebnisse zur experimentellen Überprüfung dieser Überlegung sind in Abb.(3.3) gezeigt. Die gefüllten Punkte sind Messwerte der Reflektivitätsänderung eines Au–Films der Dicke $d = 1 \mu\text{m}$, gemessen mit $\lambda_{\text{pump}} = 400 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 489 \text{ nm}$ und einem festen zeitlichen *Delay* von $\Delta t = 50 \text{ ps}$. Dabei wurde die Fluenz bis zur Ablationsschwelle erhöht. Mit zunehmender Fluenz wird $\partial(\Delta R)/\partial F$ kleiner, was nach der obigen Interpretation auf eine zunehmende Leitfähigkeit und damit stärkere Diffusion zurückzuführen ist.

Wird die Filmdicke reduziert auf $d = 90 \text{ nm}$, so ist zu diesen Zeiten (50 ps) der Film homogen geheizt, es tritt keine Diffusion mehr auf und die Fluenzabhängigkeit des Diffusi-

²Zur Definition einer kritischen Temperatur oberhalb derer sich diese Abhängigkeit ändert, siehe [56] und die Diskussion dazu auf S.71

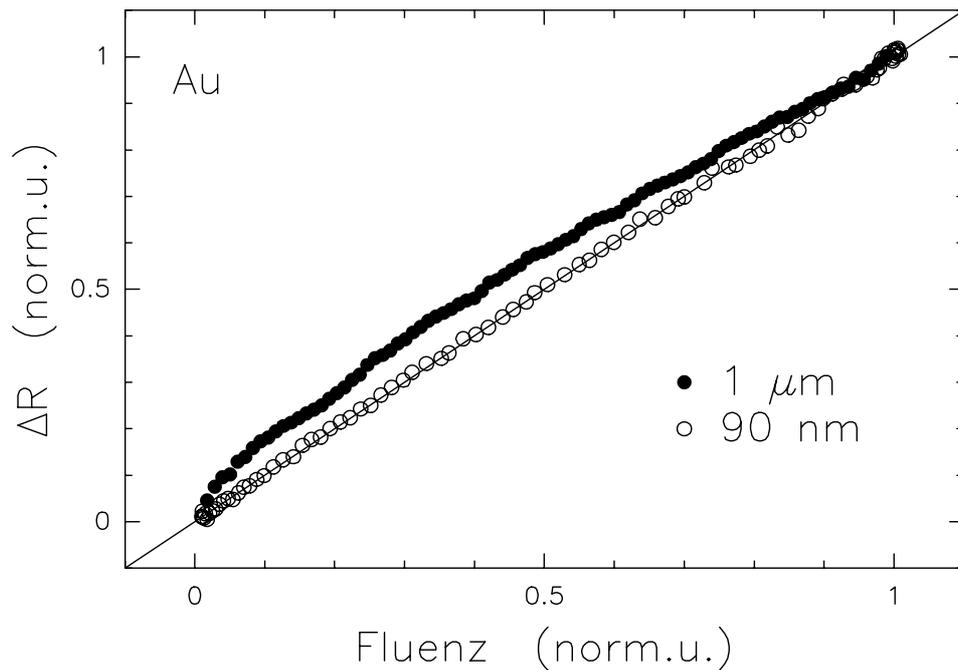


Abbildung 3.3.: Fluenzabhängigkeit der Diffusion. Ein dicker Film ($d=1 \mu\text{m}$) zeigt eine Abnahme in der Steigung der Reflektivitätsänderung, $\partial(\Delta R)/\partial F$, mit zunehmender Fluenz, das heißt, der Diffusionsprozess gewinnt an Einfluss. Ein homogen geheizter Film ($d=90 \text{ nm}$) zeigt ein lineares Verhalten (hier sogar – unnötig für den allgemeinen Fall dieser Messmethode – bis zur Ablationsschwelle), was die Annahme der Proportionalität $R(T)$ für kleine Temperaturänderungen bestätigt. In dieser Messung ist $\lambda_{\text{pump}}=400 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{probe}}=489 \text{ nm}$.

onsterms verschwindet. Dies ist deutlich an der Linearität der entsprechenden Messwerte in Abb.(3.3) zu erkennen.

Weitere Fluenzabhängigkeiten könnten in der Elektron–Phonon–Kopplungskonstante g , wie von [101] vorgeschlagen wurde, und in der Wärmekapazität des Gitters C_l enthalten sein. Beide können aber ausgeschlossen werden: In Abb.(3.4)₅₂ sind die Änderungen in Reflektivität und Transmission nach Anregung eines 90 nm –Au–Films mit variiertem Fluenz gezeigt. Nach Gl.(1.20)₁₇ zeigen diese Signale bei homogener Temperaturverteilung, was bei dem 90 nm –Film nach sehr kurzer Zeit der Fall ist, einen linearen Abfall in der Zeit, dessen Steigung proportional zur Kopplungskonstante g ist. Wie in der Abb.(3.4)₅₂ zu erkennen ist, bleibt die Steigung konstant für alle verwendeten Fluenzen (in der Abbildung wurden die Kurven in der Zeit verschoben um diesen Effekt hervorzuheben). Hieraus folgt die Fluenzunabhängigkeit von g . Weitere Untersuchungen, die dieses Ergebnis bestätigen, werden in [11] diskutiert.

Die Fluenzunabhängigkeit der Wärmekapazität des Gitters C_l kann ebenfalls gezeigt werden. Dies wird nach der Einführung der technischen Umsetzung der Methode im folgenden Kapitel in Kap.(3.4)₅₅ diskutiert.

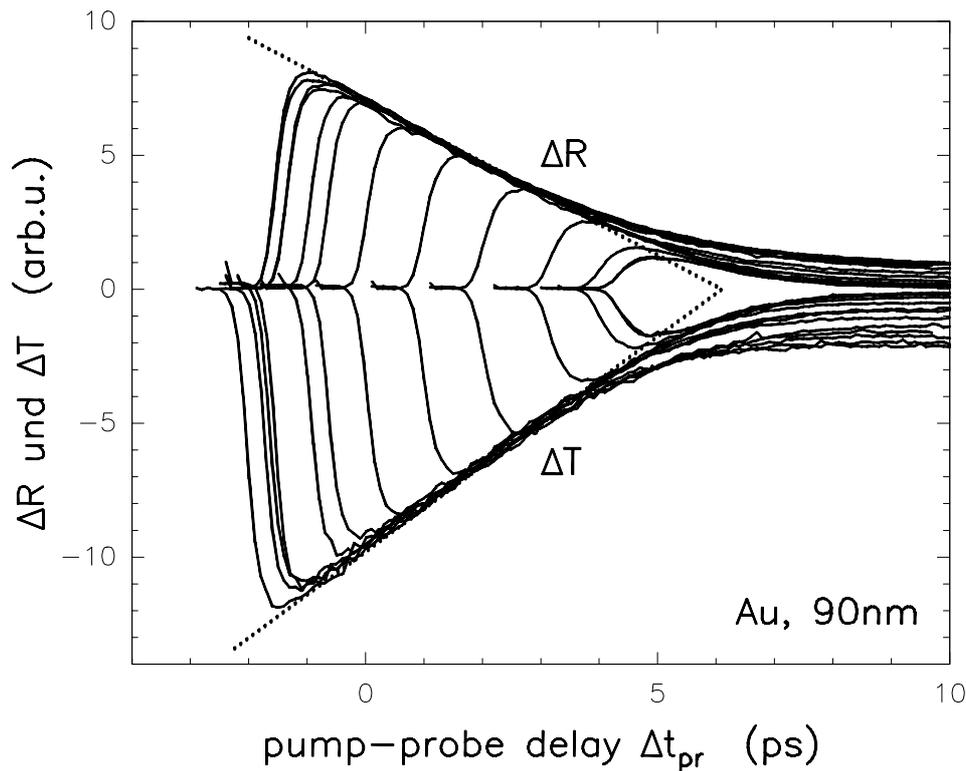


Abbildung 3.4.: Bestätigung der Fluenzunabhängigkeit von g : Reflexions- und Transmissions-signale an einem Au-Film mit $d=90\text{ nm}$ mit variierter Fluenz (die Werte wurden entlang der Abzisse verschoben und zur Überlagerung gebracht). Die homogene Heizung führt zu einem linearen Relaxationsverhalten, dessen Steigung der Kopplung g proportional ist. Es ist keine Abhängigkeit der Steigung von der Fluenz zu beobachten.

3.3. Erweiterung zur pump-pump-probe-Technik

Im vorangegangenen Kapitel wurde das physikalische Prinzip der Temperatur-Dynamik im Sinne des *TTM* in Bezug auf die Temperaturabhängigkeiten der Transportterme erläutert. Es wurde gezeigt, wie aus der Oberflächenreflektivität im Gleichgewicht (zu Zeiten $t \geq 20\text{ ps}$ für Gold) in Abhängigkeit der Anregungsintensität auf die relative Stärke des Diffusionsterms während der Nichtgleichgewichtsdynamik geschlossen werden kann. Wie in Abb.(3.3)₅₁ gezeigt wurde, wird in der Konkurrenz von Diffusion und Kopplung das Gewicht mit Zunahme der Fluenz zur Diffusion verschoben, was in der Abnahme der Änderung der Fluenzabhängigkeit von ΔR resultiert:

$$\frac{\partial^2(\Delta R)}{\partial F^2} < 0 \quad . \quad (3.2)$$

Die in dieser Arbeit vorgestellte *Control-of-Energy-Transport-Competition*-Messmethode (*CETC*) verbindet die gezielte Kontrolle der Variation der Energietransportstärken in dem Elektron/Gitter-System mit dem Vorteil, die Messgröße auf die Gleichgewichtsreflektivitätsänderung zu reduzieren.

Die Verbesserung gegenüber der in Abb.(3.3)₅₁ gezeigten Messung liegt in der Veränderung des abhängigen Parameters. Die gesamte deponierte Energie wird konstant gehalten und stattdessen die Intensität der Anregung variiert. Damit äußert sich die Veränderung des dynamischen Verhaltens nicht nur in dem Vorzeichen in Gl.(3.2), sondern in dem qualitativ und quantitativ besser auswertbaren und experimentell besser kontrollierbaren spezifischen Verlauf der Reflektivitätsänderung $\Delta R(I)|_{F=\text{const}}$.

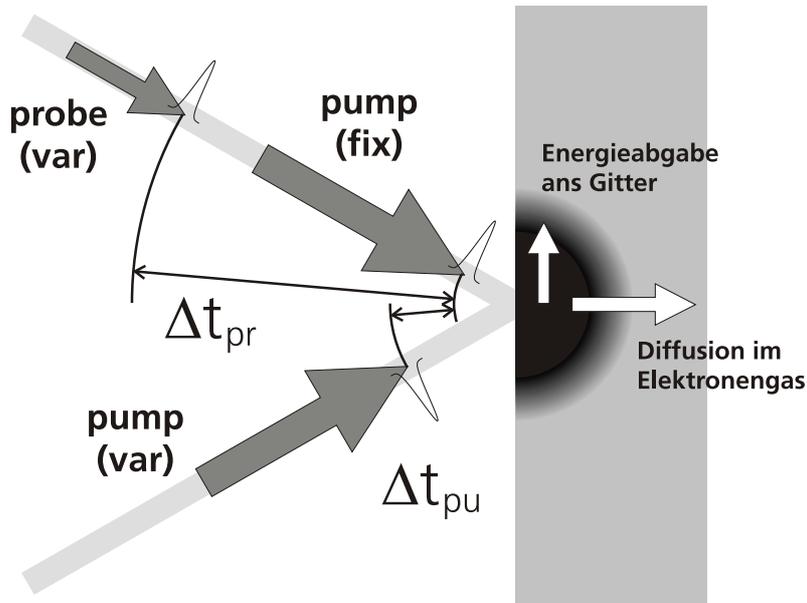


Abbildung 3.5.: Schema der *pump–pump–probe*-Messungen, aus der die Zuordnung der zeitlichen Verzögerungen Δt_{pu} zwischen den beiden *pump*-Pulsen und Δt_{pr} zwischen dem *pump*-Paar und dem *probe*-Puls hervorgeht. Die skizzenhaften Pulse sind im Verhältnis zu einem *pump–pump–delay* von $\Delta t_{pu} = 10\text{ps}$ ca. acht mal zu breit gezeichnet.

Die Veränderung der Anregungsintensität mit konstanter deponierter Energie kann durch ein Dreipulsschema, wie es in Abb.(3.5) gezeigt ist, erreicht werden. Im experimentellen Aufbau wird die Anregung damit nicht durch einen einzelnen *pump*-Puls wie bei den in Abb.(1.4)₁₀ gezeigten Messungen der transienten Reflektivität, sondern durch zwei Pulse gleicher Energie durchgeführt. Die zeitliche Verzögerung der beiden *pump*-Pulse liegt im Bereich der Nichtgleichgewichtsdynamik. Der *probe*-Puls misst (abhängig vom untersuchten Metall) wesentlich später die Reflektivität des Probenmaterials in Abhängigkeit von dem zeitlichen Abstand der beiden *pump*-Pulse Δt_{pu} .

$$\Delta t_{pu} \leq 10\text{ps} \quad (3.3)$$

$$20\text{ps} \leq \Delta t_{pr} \leq 1\text{ns} \quad (3.4)$$

Der Effekt ist einfach: die Variation von Δt_{pu} verändert die Intensität der Anregung und damit die maximal erreichten Elektronentemperaturen, nicht aber die insgesamt deponierte Energie, und ermöglicht darüber die gezielte Kontrolle der Konkurrenz zwischen energieabführender Diffusion und an die Oberfläche energiebindender Elektron–Phonon–Kopplung.

Der Zusammenhang der beiden verwendeten experimentellen zeitlichen Verzögerungen Δt_{pu} und Δt_{pr} sowie deren Wirkung auf die Oberflächentemperatur des Gitters ist in

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

Abb.(3.6)₅₄ demonstriert. Bei größerem zeitlichen Überlapp der *pump*-Pulse ($\Delta t_{pu} \rightarrow 0$) und damit verbunden höherer Anregungsintensität, nimmt die Oberflächentemperatur $T_f(z=0)$ ab. Damit ist der Messablauf mit der *CETC*-Methode beschrieben: statt der Fluenzvariation wie in der Messung zur Abb.(3.4)₅₂ und der Auswertung nach Gl.(3.2)₅₂ wird die relative Verzögerung der *pump*-Pulse verändert und die Reflektivitätsänderung im Gleichgewicht nach der Zeit Δt_{pr} gemessen:

$$\Delta R(I(\Delta t_{pu})) \quad \text{mit} \quad F = \text{const} \quad \text{und} \quad t = \Delta t_{pr} \quad . \quad (3.5)$$

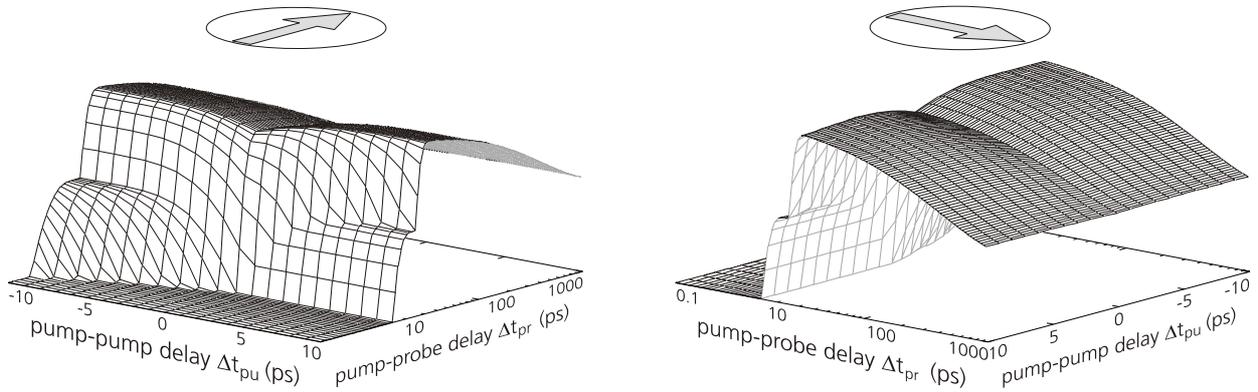


Abbildung 3.6.: Berechnete Gittertemperatur in Abhängigkeit der beiden experimentellen Zeitverzögerungen Δt_{pu} und Δt_{pr} . Das Temperaturmaximum beträgt hier 366 K. Vergleiche mit Abb.(1.15)₂₉. Δt_{pr} ist um 20 ps verschoben, um die logarithmische Darstellung zu ermöglichen. Deutlich zu erkennen ist der *Dip* in der Temperatur.

Der experimentelle Aufbau ist in Abb.(3.7) dargestellt. Ein Vergleich mit Abb.(2.5)₄₅ zeigt die Erweiterungen. Der vom kommerziellen Lasersystem, Kap.(2.2)₃₇, kommende $\lambda = 400\text{nm}$ -Pulszug wird mit einer vom Lock-In vorgegebenen Frequenz moduliert (mit $\nu_{\text{chop}} \approx 800\text{Hz}$), um die Lock-In-Technik für die Auswertung der gemessenen Signale benutzen zu können. Die Kombination von $\lambda/2$ -Platte und Glan-Prisma erlaubt über die Drehung der $\lambda/2$ -Platte eine sehr genaue Kontrolle der Intensität der applizierten Pulse. Dahinter wird der Pulszug mit einem Strahlteiler in zwei gleichstarke Strahlen zerlegt, deren zeitliche Verzögerung durch eine *Delayline* verändert werden kann. Wie in Kap.(2.2)₃₇ besprochen, haben die Pulse eine Länge von $\approx 200\text{fs}$ und werden mit einer Repetitionsrate von $\nu_{\text{rep}} = 15\text{kHz}$ emittiert. Sowohl applizierte *pump*- und *probe*-Pulse als auch das reflektierte Signal werden durch eine 30 mm-Linse auf die Probe fokussiert. Dabei wurden bei diesen Messungen Foki von $\approx 40\ \mu\text{m}$ für den *probe*-Puls und $\approx 300\ \mu\text{m}$ für die *pump*-Pulse benutzt. Durch dieses Größenverhältnis kann eine lateral homogene Heizung im Bereich des *probe*-Spots vorausgesetzt werden. Die typischerweise verwendete Fluenz für einen Anregungspuls liegt bei $2\text{mJ}/\text{cm}^2$, wodurch im Gold eine maximale Temperaturerhöhung von $\approx 1000\text{K}$ im Elektronengas und von $\approx 30\text{K}$ im Phononenbad erreicht wird.

Gemessen wird auch hier wie in der *pump-probe*-Technik die Reflektivitätsänderung $\Delta R = R(T) - R(293\text{K})$ mit der Modulationsfrequenz ν_{chop} über die LockIn-Technik.

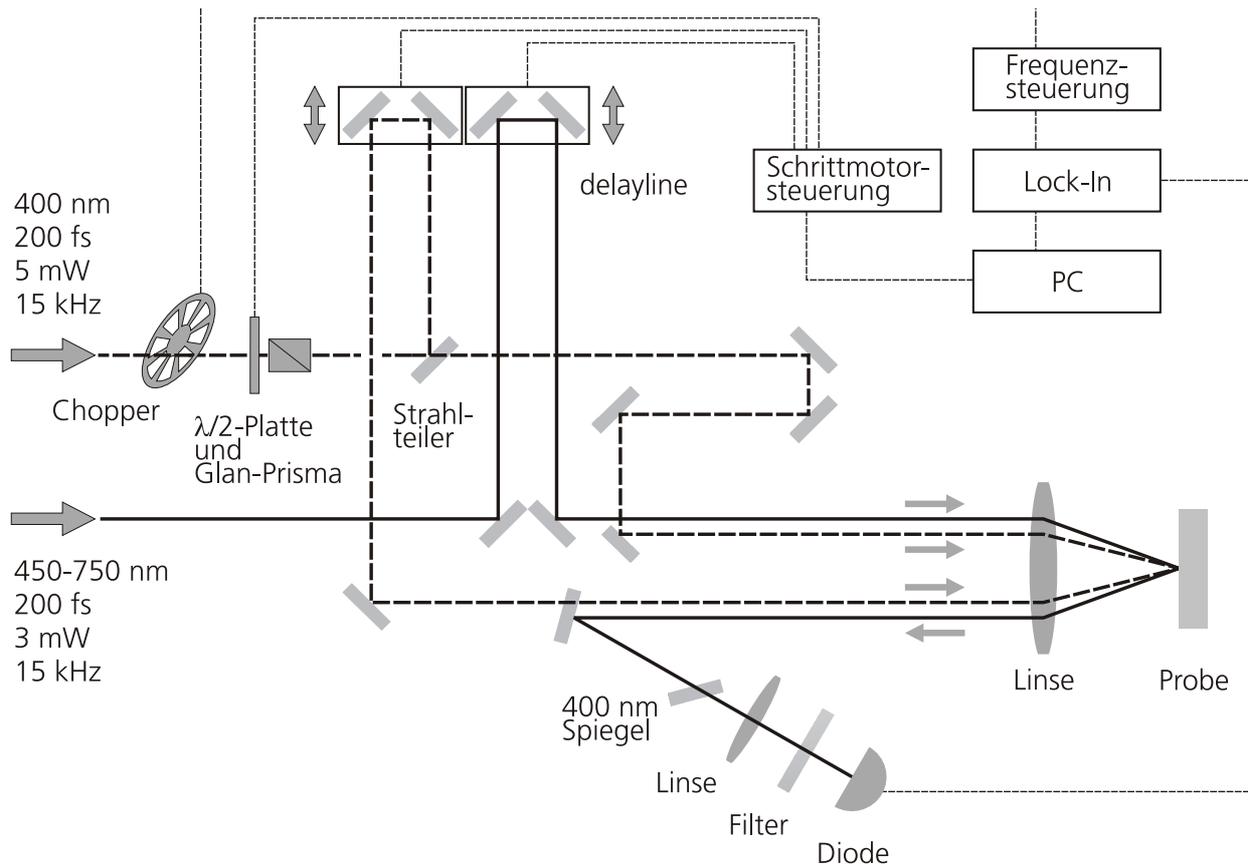


Abbildung 3.7.: Skizze des für die *Dip*-Messungen verwendeten *pump-pump-probe*-Aufbaus. Die vom Verstärker kommenden blauen Pulse können mit der $\lambda/2$ -Platte/Polarisator-Kombination (S.44) in der Intensität variiert werden. Ein Strahlteiler trennt die beiden für diese Experimente notwendigen *pump*-Pulszüge, von welchen einer durch eine *Delayline* verzögert werden kann um die relative Zeitdifferenz zu steuern. In gleicher Weise wird der *probe*-Puls verzögert, die Verzögerungsstrecken werden ebenso wie die Intensitätsvariation über eine Schrittmotorsteuerung via GPIB und PC geregelt. Die Signalauswertung erfolgt über LockIn-Technik, wozu der *pump*-Strahlengang frequenzmoduliert wird (*Chopper*).

3.4. Messungen mit der CETC-Technik

Wie in der Einführung bereits erwähnt, liegt der große Vorteil dieser neuen Messmethode in der Tatsache, dass die gemessenen Reflektivitätsänderungen mit einer Gleichgewichtstemperaturänderung zusammenhängen, die im Bereich einiger weniger Kelvin liegen. Das hat zur Folge, dass $R(T)$ als linear angenommen werden kann und nicht mehr an ein Modell gebunden ist. Bei konstanter Wärmekapazität des Gitters C_l ist im Gleichgewicht die Temperatur proportional zur deponierten Energie: $T \sim F$. Damit kann aus der Linearität der Messung von $R(T(F))$ auf die Linearität $R(T)$ geschlossen werden, was für Gold in Abb.(3.3)₅₁ gezeigt ist. So kann die Reflektivität direkt mit einer Temperatur verbunden werden und das größte Problem im Zusammenhang mit dem Zwei-Temperatur-Modell ist überwunden, da Theorie und Experiment einfach verglichen werden können. Offensichtlich fällt damit auch die Beschränkung auf Materialien mit einfach zu beschreibenden Modellen der Dielektrizitätsfunktion ε weg. Auch Materialien mit komplexen elektronischen Strukturen an der Fermi-

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

kante wie den Übergangsmetallen und den Supraleitern [102, 103] können mit dieser neuen Technik untersucht werden.

Insbesondere ist die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität nicht nur linear, sondern auch kalibrierbar, wie in der Diskussion in Zusammenhang mit dem unteren Teil der Abb.(3.9)₅₈ verdeutlicht wird.

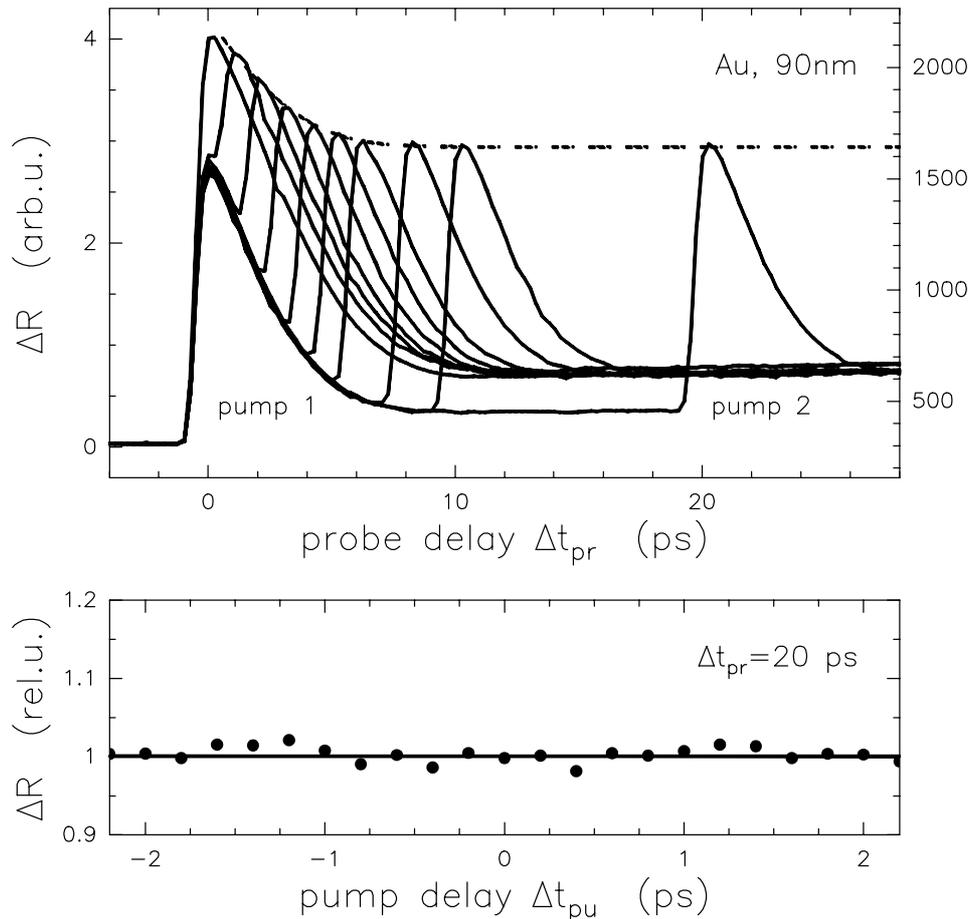


Abbildung 3.8.: Reflektivitätsänderungen an einem Au-Film der Dicke 90 nm in Abhängigkeit der Verzögerung Δt_{pu} zwischen zwei applizierten *pump*-Pulsen (**unten**) bzw. in Abhängigkeit der *probe*-Verzögerung Δt_{pr} relativ zu den zwei *pump*-Pulsen für verschiedene Δt_{pu} (**oben**). Die konstante Form von ΔR des zweiten *pump*-Pulses belegt die Fluenzunabhängigkeit von C_l .

Da die *CETC*-Messmethode explizit die Elektronentemperatur- und damit Fluenzabhängigkeit der Leitfähigkeit im Elektronengas ausnutzt, besteht für die Auswertung der experimentellen Daten die Notwendigkeit alle in die Dynamik eingehenden Fluenzabhängigkeiten zu kennen. In Kap.(3.2)₄₉ wurde bereits gezeigt, dass die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g keine solche Abhängigkeit besitzt. Mit der Einführung der *CETC*-Methode in Verbindung mit dem *pump-pump-probe*-Aufbau im vorangegangenen Kapitel kann die am Ende von Kap.(3.2)₄₉ unterbrochene Diskussion der Fluenzunabhängigkeit der Wärmekapazität des Gitters C_l wieder aufgenommen werden.

Im oberen Teil von Abb.(3.8) ist die zeitliche Änderung der Reflektivität einer 90 nm dicken Goldprobe nach Anregung durch zwei *pump*-Pulse gezeigt. Während bei den eigent-

lichen CETC-Messungen der *probe*-Puls erst nach der Thermalisierung von Elektronengas und Gitter an der Oberfläche reflektiert wird, wurde die zeitliche Verzögerung dieses "Abfragepulses" für diese Messung in einem größeren Bereich variiert, der auch die Nichtgleichgewichtsdynamik und die Anregung der beiden *pump*-Pulse enthält. Gezeigt sind die transienten Reflektivitäten für eine Schar von verschiedenen *pump-pump*-Verzögerungen $\Delta t_{\text{pu}} = 0 - 6, 8, 10, 20$ ps. Für $\Delta t_{\text{pu}} > 0$ ps wird die Energie des ersten *pump*-Pulses in dem "kalten" Metall deponiert, während der zweite *pump*-Puls auf eine bereits initiierte Dynamik trifft. Die Form der durch den zweiten *pump*-Puls verursachten Reflektivitätsänderung ändert sich nicht mit einer Variation der Verzögerung Δt_{pu} . Da sich mit dieser Variation die Energiedichte in dem Metall ändert, kann aus der Abbildung auf die Fluenzunabhängigkeit der Gitterwärmekapazität geschlossen werden: Eine Formänderung wäre zu erwarten, wenn sich das Phononspektrum ändern würde, da dies das Verhältnis der Wärmekapazitäten von Elektronengas und Phononen empfindlich verändern sollte. Bei einer Reduzierung von C_l durch eine Abnahme der beitragenden Gleichgewichtsphononen könnte C_e nicht mehr gegenüber C_l vernachlässigt werden und das Gitter würde sich wesentlich stärker erwärmen. Diese Veränderungen können nicht beobachtet werden, die Fluenzabhängigkeit der durch das Zwei-Temperatur-Modell beschriebenen Dynamik geht also nur in $C_e \sim T_e$, $K_e \sim T_e$ und natürlich über den Quellterm S in T_e ein.

Nach Gl.(1.5)₁₁ ist T_e proportional zur Wurzel der im Elektronengas deponierten Energiedichte. Bei der in der Messung zur Abb.(3.8) verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 490$ nm ist $\Delta R \sim T_e$ (siehe Abb.(1.17)₃₂) und damit gilt für die Reflektivitätsänderung ebenso wie für die Temperatur: $\Delta R \sim \sqrt{F}$. Bei einer Verdoppelung der deponierten Energie sollte sich also die Temperatur T_e und die Reflektivitätsänderung ΔR um einen Faktor $\sqrt{2}$ erhöhen. Experimentell entspricht das dem Vergleich der Maximaltemperaturen bzw. Maximalreflektivitätsänderungen für den Fall zeitlich deutlich getrennter *pump*-Pulse mit dem Fall der sich überlappenden Pulse. Dieser Zusammenhang $\Delta T \sim \sqrt{F}$ wird durch die experimentellen Daten als auch durch die Berechnung mit dem TTM widergegeben, dessen Ergebnis mit der gestrichelten Linie im oberen Teil der Abb.(3.8) gezeigt ist.

Die Messungen der Reflektivität zu Nichtgleichgewichtszeiten dienen hier aber nur zur Illustration sowie der Bestimmung der genauen Voraussetzungen zu der eigentlichen, in diesem Kapitel vorgestellten CETC-Messmethode, die sich auf die Messung der Reflektivität im Gleichgewicht konzentriert, siehe Gl.(3.4)₅₃.

Wie aus dem unteren Teil der Abb.(3.8) abzulesen ist, ändert sich die Reflektivität zum Zeitpunkt $\Delta t_{\text{pr}} = 20$ ps nicht, wenn das *Delay* der beiden *pump*-Pulse Δt_{pu} verändert wird. Das ist auch nicht anders zu erwarten, da die Messungen an einem 90 nm-Film durchgeführt wurden, der zu dieser Zeit homogen geheizt ist und Diffusionseffekte keinen Einfluss mehr haben. Anders für einen dickeren Film. In Abb.(3.9)₅₈ ist diese Messung wiederholt worden an einem Au-Film der Dicke $d = 1$ μm . Auch hier zeigt die Nichtgleichgewichtsdynamik die Charakteristika wie in Abb.(3.8). Anders als beim 90 nm-Film wirkt sich das *pump-pump-delay* aber auf die spätere Gleichgewichtstemperatur aus. Im unteren Teil der Abbildung ist die Reflektivitätsänderung zur Zeit $\Delta t_{\text{pr}} = 100$ ps in Abhängigkeit von Δt_{pu} gezeigt. Die durchgezogenen Linien sind Berechnungen mit dem TTM und zeigen die Oberflächengittertempe-

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

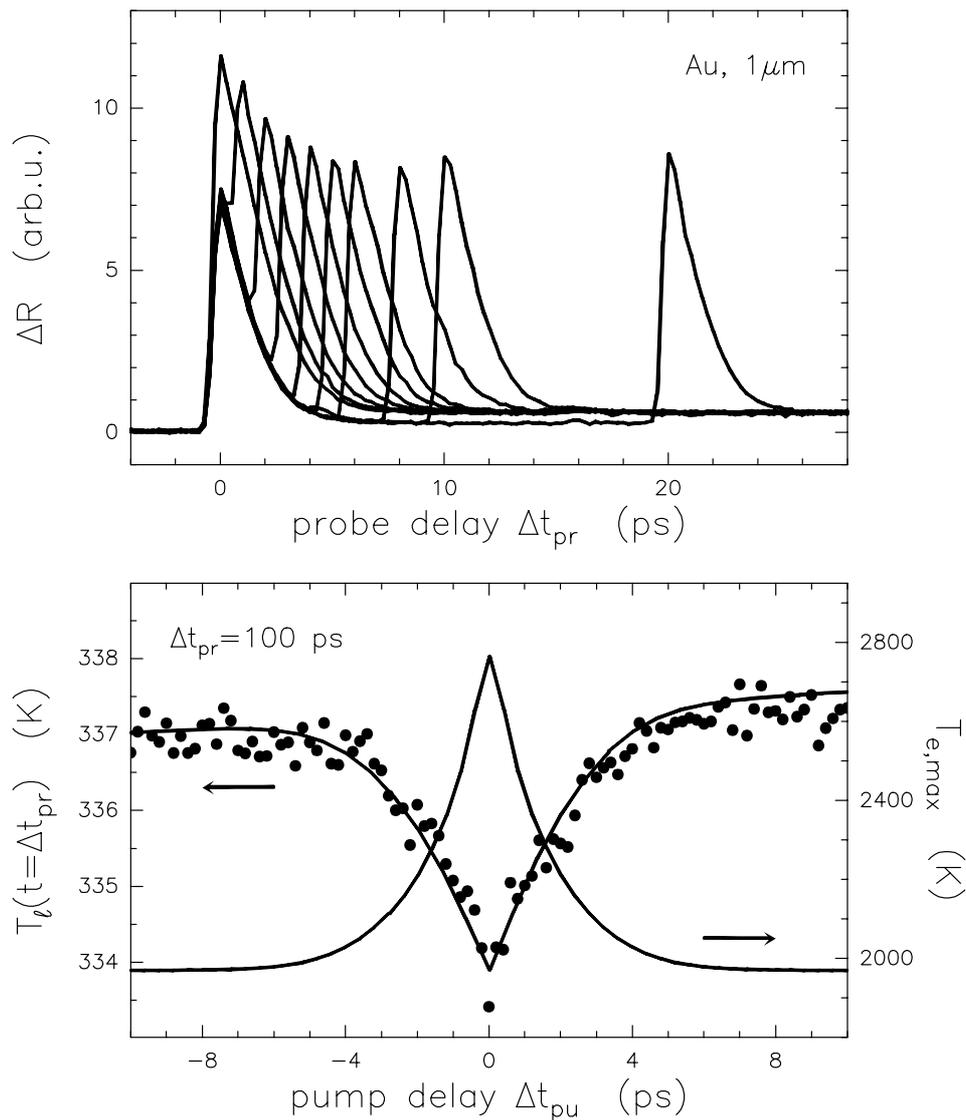


Abbildung 3.9.: Wiederholung der Messung aus Abb.(3.8)₅₆ für einen Au-Film der Dicke $d = 1 \mu\text{m}$. Die Fluenzabhängigkeit des Diffusionsterms zeigt sich nach $\Delta t_{pr} = 100$ ps durch einen Einbruch in der Oberflächenreflektivität bei Überlagerung der beiden *pump*-Pulse ($\Delta t_{pu} \rightarrow 0$). Die durchgezogenen Linien sind Fits mit dem *TTM*, aus denen zu erkennen ist, dass die Oberflächentemperatur im Gleichgewicht (linke Ordinate) bei moderaten (kalibrierbaren) Temperaturen liegt. Die gezeigte maximal erreichte Elektronentemperatur (erreicht während der Anregung, also ca. 100 ps vor den Gleichgewichtsmessungen) spiegelt die Stärke des Diffusionsterms wider.

ratur $T_l(z=0, t=t_{pr})$ zu diesem Zeitpunkt mit der linken Skala und die maximale Elektronengastemperatur $T_{e,max}(z=0)$ entsprechend mit den Einheiten der rechten Skala. Die maximale Elektronengastemperatur wird dabei während der Nichtgleichgewichtsdynamik, also in diesem Fall ca. 100 ps vor dem gezeigten Gittertemperatureinbruch gezeigt.

Die spezifische Form der Oberflächentemperatur im Gleichgewicht, wie sie aus dem unteren Teil von Abb.(3.9) zu erkennen ist, wird in dieser Arbeit auch als “Dip” bezeichnet, vergleiche mit Abb.(3.6)₅₄.

Aus der Abbildung wird auch deutlich, dass zu den Zeiten Δt_{pr} , zu denen die Reflektivitäten mit dem *probe*-Puls gemessen werden, die Gleichgewichtstemperaturen nur wenige Kelvin über der Raumtemperatur liegen. Die Erwärmung der Probe mit einem seinerseits kalibrierten Ofen in diesem Temperaturbereich und die gleichzeitige Messung der Reflektivität ermöglichen eine Kalibrierung der Reflektivität und stellen damit die Verbindung von Experiment (*R*) und *TTM*-Numerik (*T*) her. Eine solche Kalibrierung wurde bisher nicht durchgeführt.

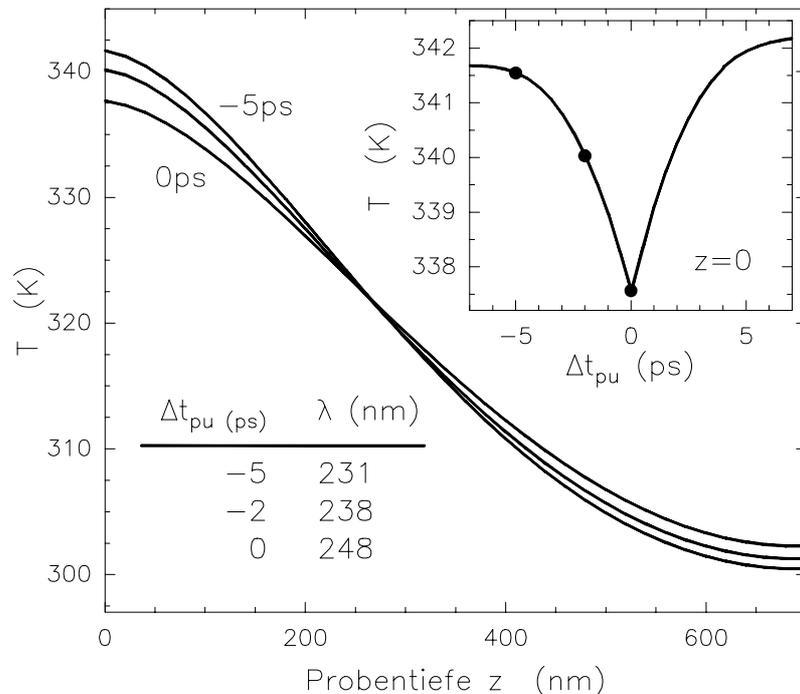


Abbildung 3.10.: Simulation zur Verdeutlichung der zunehmenden Diffusionslänge durch erhöhte Anregungsdichte an einem 700 nm-Goldfilm; die Zustände wurden bei $t = \Delta t_{pr} = 20$ ps fixiert. Im *Inset* sind die verschiedenen *pump-pump*-Verzögerungen durch Punkte markiert, zu denen die drei gezeigten Temperaturprofile gehören; der *Dip* im *Inset* ist identisch mit der untersten Kurve aus Abb.(3.14)₆₃. Die Oberflächentemperatur ist nach 20 ps geringer und die Diffusionslänge größer für das *Delay* $\Delta t_{pu} = 0$ ps als für die geringere Anregungsdichte bei $\Delta t_{pu} = -5$ ps.

Eine Rechnung mit dem *TTM* veranschaulicht die Verstärkung des Diffusionsterms mit zunehmender Anregungsdichte: in Abb.(3.10) sind für drei verschiedene Verzögerung der *pump*-Pulse Δt_{pu} die (Gleichgewichts-) Temperaturtiefenprofile bei $\Delta t_{pr} = 20$ ps in einer 700 nm-Gold-Probe gezeigt. Die Diffusionslänge λ ist in der Tabelle aufgelistet. Während für $\Delta t_{pu} = -5$ ps die Hälfte der Energie im Vergleich zu $\Delta t_{pu} = 0$ ps schon früher deponiert

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

wurde, ist die Oberflächentemperatur 20 ps später dennoch höher und die Eindringtiefe kleiner.

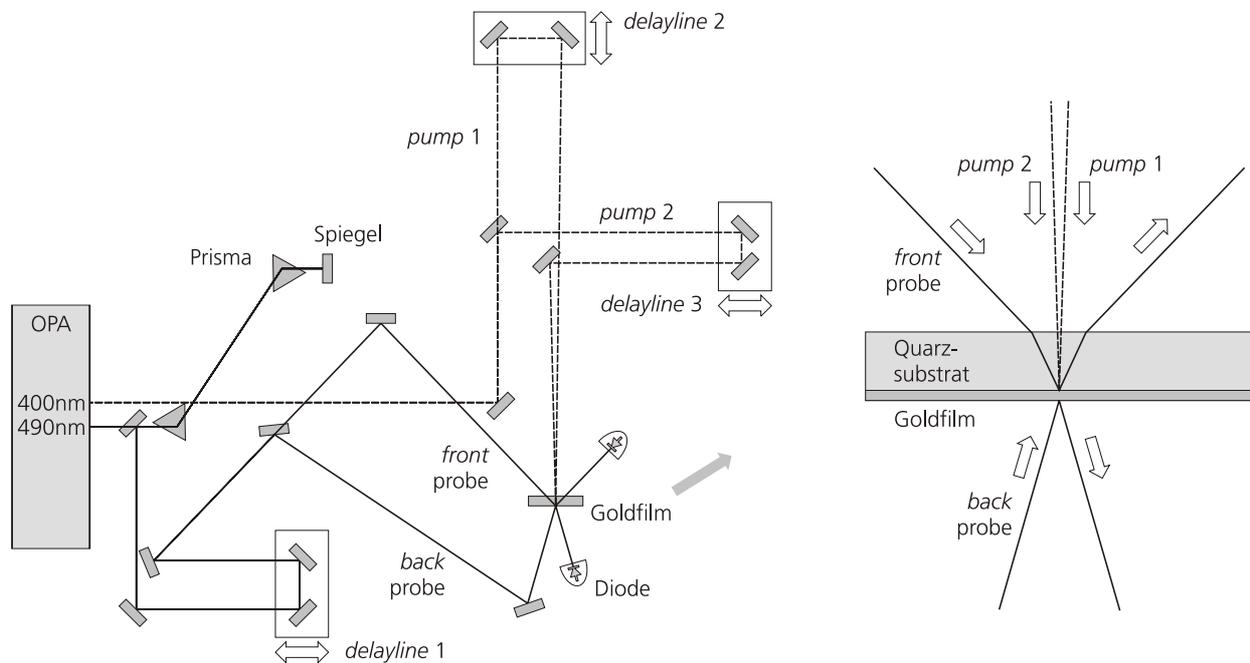


Abbildung 3.11.: Skizze des Aufbaus zu den *pump-pump-probe-probe*-Messungen. Details wie Fluenzregelung, Linsen, Filter, etc. sind nicht gezeigt (vergleiche Abb.(3.7)₅₅). Der relative zeitliche Abstand der beiden *probe*-Pulse ist (in Ermangelung einer vierten *Delayline*) zwar nicht auf Null abgleichbar, dies ist in den hier gezeigten Experimenten aber kein Nachteil. Die Reflektivitätsmessungen finden normalerweise direkt an der Proben-Oberfläche statt, für die Messung des *back-probe*-Signals in Abb.(3.12) wurde allerdings, wie hier rechts gezeigt, durch das Quarz-Substrat gepumpt.

Zum Abschluss des allgemeinen Teils sei noch eine direkte Folgerung aus den Erklärungen experimentell belegt: wenn die Gleichgewichtstemperatur an der Probenoberfläche bei Überlapp der beiden *pump*-Pulse abgesenkt ist, weil der Diffusionsterm mehr Gewicht in der Dynamik bekommen hat, dann sollte eine Temperaturzunahme an der Rückseite des Films zu erwarten sein. Eine solche Messung wurde mit zwei von der Filmvorderseite heizenden *pump*-Pulsen und zwei *probe*-Pulsen, von denen einer an der Filmvorderseite und einer an der Filmrückseite reflektiert wurde, durchgeführt. Dieser Aufbau ist in Abb.(3.11) gezeigt, das Ergebnis ist in Abb.(3.12) zu sehen.

Das Rauschen der Reflektivitätsänderung an der Vorderseite ΔR_{front} ist relativ stark (im Vergleich mit z.B. Abb.(3.9)₅₈-unten), da sich der Film bei dieser Messung samt Quarzsubstrat anders herum im Strahlengang befand als bei den üblichen Messungen: die *pump*-Strahlen heizen den Film von der dem Substrat zugewandten Seite, wie rechts in Abb.(3.11) zu erkennen ist. Daher geht auch der *front-probe* vor und nach der Reflexion durch das Substratmaterial. Der *back-probe* misst dagegen direkt an Luft. Dieser zeigt eine positive (*Peak*) Reflektivitätsänderung ΔR an der Rückseite bei Überlapp der *pump*-Pulse, der *front-probe* eine negative (*Dip*) Änderung, wie es von der Energiedynamik zu erwarten war.

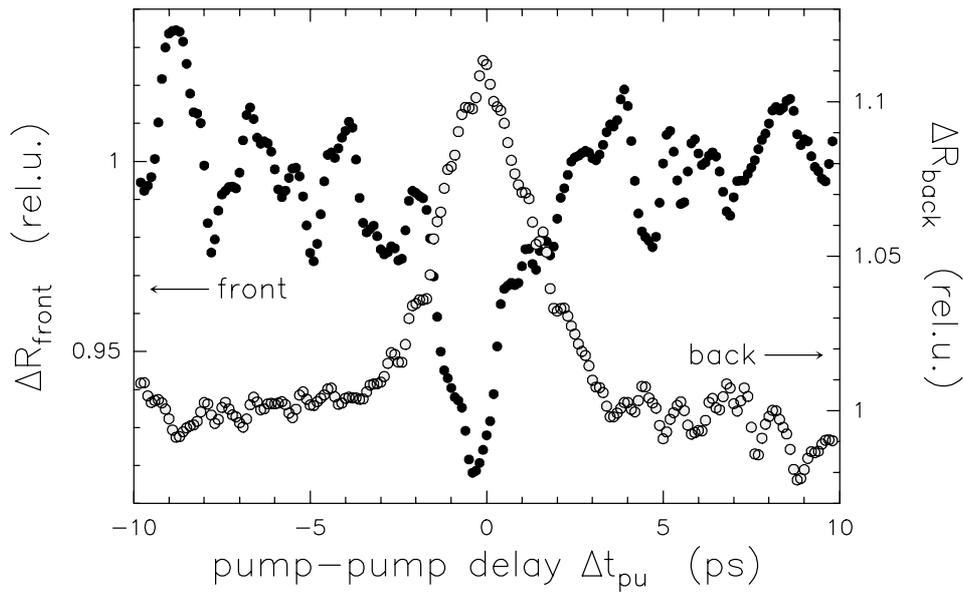


Abbildung 3.12.: Reflektivitätsänderung an Vorder- und Rückseite eines Au-Films, $d=400$ nm, bei $\Delta t_{pr}=20$ ps mit $\lambda_{pr}=495$ nm. Die Temperaturabnahme an der Vorderseite ist von einer Temperaturerhöhung der Filmrückseite begleitet, wie diese Messung zeigt. Geheizt wurde durch das Quarzsubstrat (\rightarrow Vorderseite).

3.5. Messungen an Au

Um den Nutzen dieses neuen Aufbaus zu testen, liegt es nahe, zunächst ein bekanntes System zu verwenden. Dafür bietet sich Gold an, da dafür ein Modell der optischen Konstanten vorliegt, das seine Qualität mehrfach bewiesen hat, siehe Kap.(1.4)₃₀.

Die Abb.(3.13)₆₂ und Abb.(3.14)₆₃ zeigen typische Ergebnisse der *pump-pump-probe*-Messtechnik. Gezeigt sind die Reflektivitätsänderungen ΔR an Gold in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung der beiden *pump*-Pulse Δt_{pu} . Verwendet wurden 400 nm/200 fs-*pump*- und 490 nm/200 fs-*probe*-Pulse. Die Wahl der Wellenlängen ist wieder bestimmt durch 1) die Forderung, dass sich die *pump*-Pulse nicht mit der erzeugten transienten Absorption gegenseitig beeinflussen sollen und 2) dass die *probe*-Wellenlänge möglichst sensibel auf die Temperaturveränderung des Probenmaterials reagieren soll. Für $\lambda = 490$ nm ist die Reflektivitätsänderung am Gold zusätzlich linear von der Temperatur abhängig³. In beiden Abbildungen sind die Einbrüche, die *Dips*, in der Gleichgewichtstemperatur zu sehen.

Während in der Abb.(3.13)₆₂ die zeitliche Verzögerung zwischen dem *pump*-Pulspaar und dem *probe*-Puls konstant bei $\Delta t_{pr}=250$ ps gehalten wurde, wurde die Filmdicke von $d=200 \dots 700$ nm variiert. Mit abnehmender Filmdicke verringert sich auch die Tiefe des *Dips*. Für eine Filmdicke von $d=200$ nm ist kaum noch eine Temperaturabsenkung zu beobachten. Dies stimmt exakt mit den theoretischen Überlegungen in Kap.(3.2)₄₉ überein, da die Ursache des *Dips* in dem Diffusionsterm des Elektronengases liegt: eine größere absorbierte Fluenz (\rightarrow stärkerer Überlapp der *pump*-Pulse) resultiert in einer verstärkten Diffusion und damit in dieser Messung in dem *Dip*. Wird durch eine reduzierte Filmdicke die Diffusion behindert und der Film schneller homogen geheizt, fällt die Diffusionsabhängigkeit weg. Dies wurde

³Zu 1) und 2) siehe Diskussion zur Abb.(1.17)₃₂.

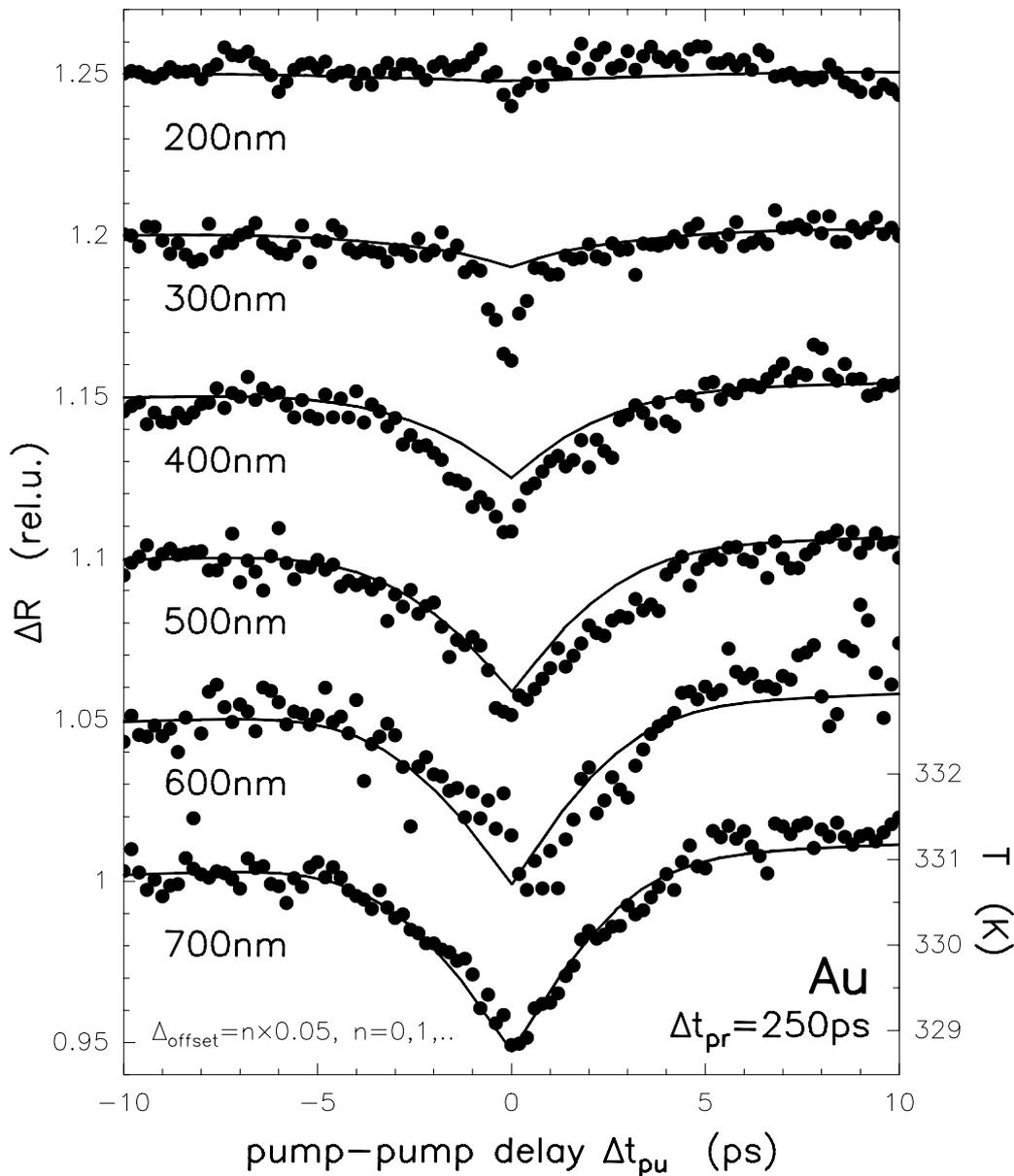


Abbildung 3.13.: Reflektivitätsänderung an Gold verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der *pump-pump*-Verzögerung Δt_{pu} gemessen bei $\Delta t_{pr} = 250$ ps. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit dem Zwei-Temperatur-Modell, die die Daten sehr gut beschreiben können. Für den 700nm-Film ist eine Temperaturskala der Anpassung rechts gezeigt, der Temperatur-Dip hat eine Tiefe von nur wenigen Kelvin, die Temperatur im Gleichgewicht liegt nur um einige 10 Kelvin über der Raumtemperatur. Mit abnehmender Filmdicke wird der Diffusionsprozess durch ein "Einsperren" der Energie reduziert und der Dip als Konsequenz der Temperaturabhängigkeit der Diffusion verschwindet. Vergleiche mit Abb.(3.14).

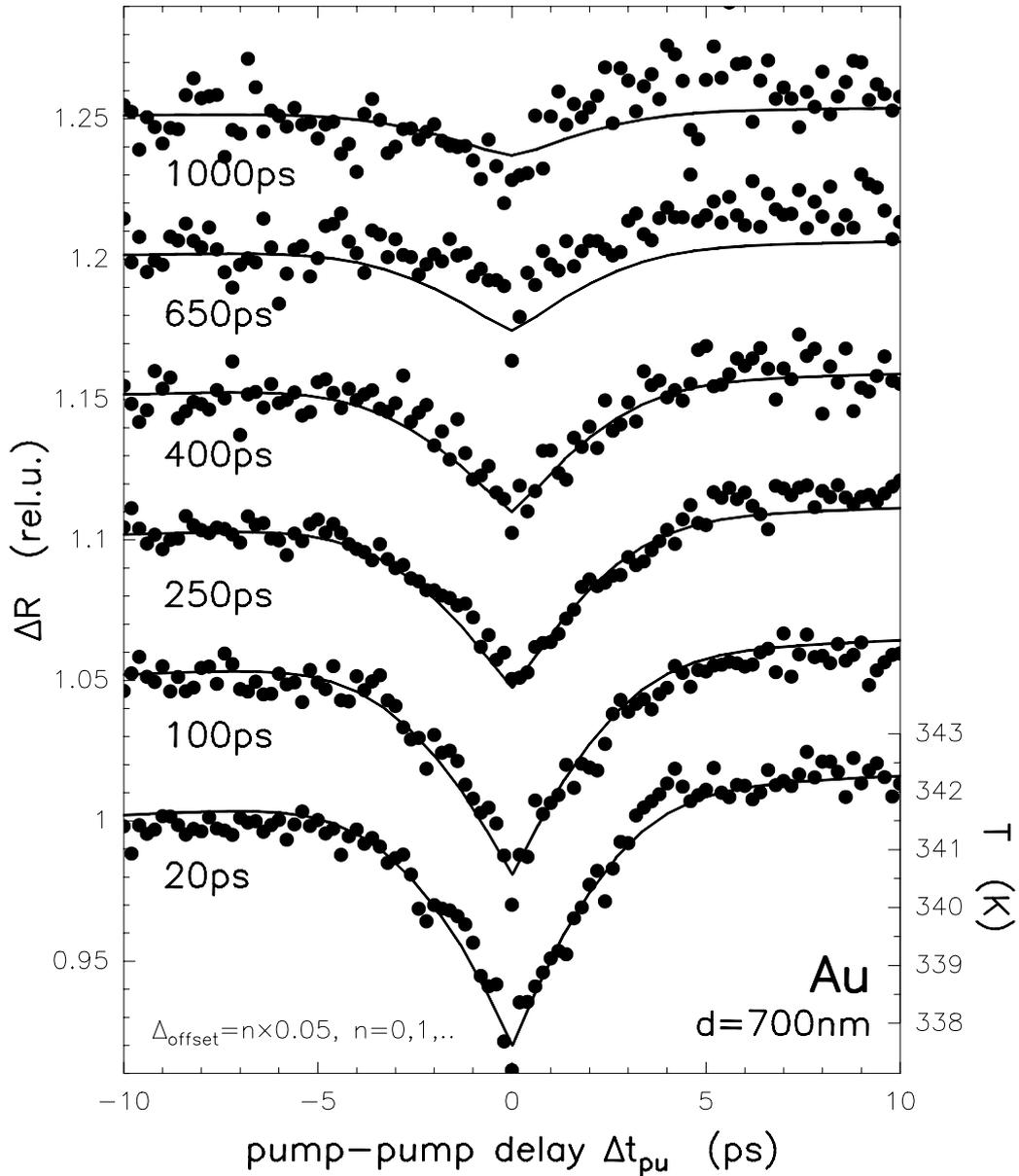


Abbildung 3.14.: Reflektivitätsänderung an 700 nm-Gold in Abhängigkeit von Δt_{pu} zu verschiedenen Zeiten Δt_{pr} . Wie in Abb.(3.13) wird der Diffusionsprozess verringert, hier aber nicht durch eine Filmdickenreduzierung, sondern durch “Wartezeit”: zu großen Zeiten (> 1 ns) erreicht auch der 700 nm dicke Film einen stationären Zustand, wodurch die *Dip*-Tiefe mit zunehmender Zeit abnimmt.

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

im Zusammenhang mit dem unteren Teil von Abb.(3.8)₅₆ erörtert.

Es kann also festgestellt werden, dass der *Dip* verschwindet, sobald die Diffusion “ausgeschaltet” wird, was wiederum eine Folge der homogenen Temperaturverteilung im Probenmaterial ist. Diese homogene Heizung wurde in Abb.(3.13)₆₂ durch eine Filmdickenreduzierung erzwungen. Eine andere Möglichkeit ist es, einfach zu warten. Zu größeren Zeiten sollte sich auch in einem dickeren Film ein Temperaturgleichgewicht einstellen und die Diffusion gegen Null konvergieren. Dies ist am Beispiel des $d = 700\text{nm}$ -Au-Films, der in Abb.(3.13)₆₂ einen ausgeprägten *Dip* zeigt, in der Abb.(3.14)₆₃ demonstriert. Die Reduzierung der *Dip*-Tiefe mit zunehmendem *probe-delay* zeigt die homogenere Verteilung der Energie im Probenfilm. Nach $\Delta t_{\text{pr}} = 1\text{ns}$ liegt der relative Temperatureinbruch an der Probenoberfläche nur noch bei ca. 1%, während bei kurzen Zeiten die Wirkung der Fluenzverdoppelung eine relative *Dip*-Tiefe von 7% zur Folge hatte.

In Abb.(3.13)₆₂ und Abb.(3.14)₆₃ sind die durchgezogenen Linien Ergebnisse der Berechnungen mit dem Zwei-Temperatur-Modell. Die sehr gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment bezeugt die Qualität dieses Modells zur Beschreibung der Temperaturdynamik – insbesondere, da für die Berechnung dieser Kurven keine freien Fitparameter

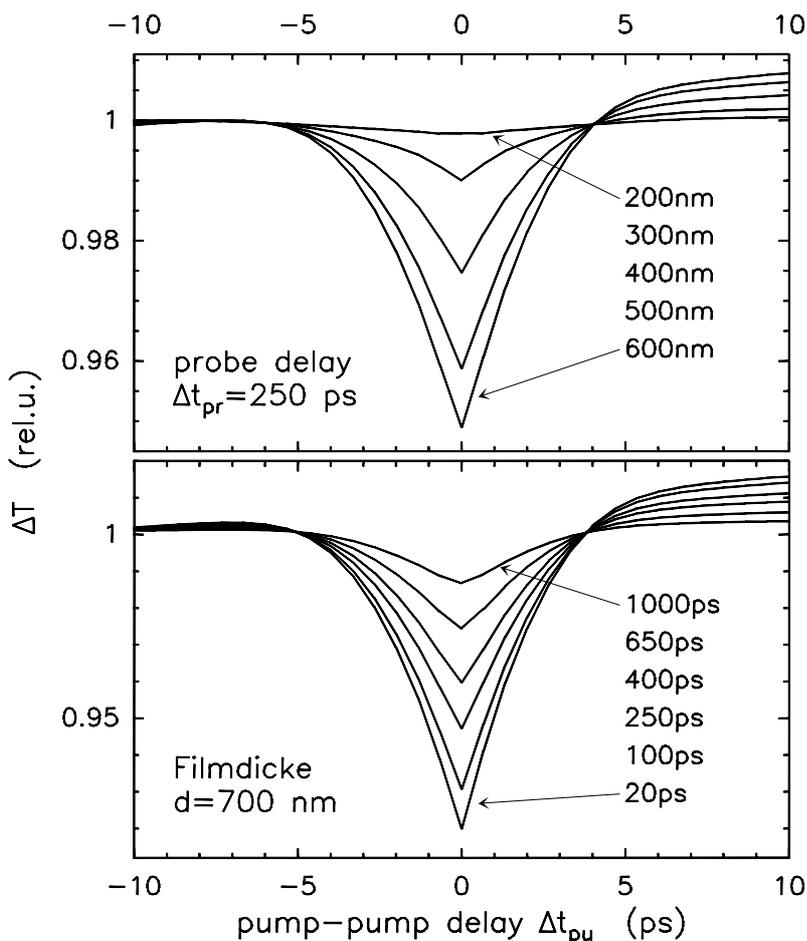


Abbildung 3.15.:

Temperatureinbrüche in Abhängigkeit der *pump*-Puls-Verzögerung Δt_{pu} aus den Abb.(3.13)₆₂ und Abb.(3.14)₆₃ für **(oben)** verschiedene Filmdicken bei konstantem $\Delta t_{\text{pr}} = 250\text{ps}$ und **(unten)** für $d = 700\text{nm}$ und verschiedene Verzögerungen. Die Asymmetrie ist Folge der Anordnung: der *probe*-Puls ist in konstantem zeitlichen Abstand zu einem *pump*-Puls, der andere wird verfahren. Die Steigung ist damit ein Zeichen der noch vorhandenen Diffusion und wird daher stärker für kleine *Delays* Δt_{pr} .

verwendet wurden. Die Übereinstimmung wurde “nur” mit den in Tab.(3.2)₆₆ aufgelisteten Literaturwerten erzielt. Dies demonstriert die Möglichkeit, umgekehrt unbekannte Werte für

andere Materialien aus dem Anpassen des *TTM* an die experimentellen Daten zum *Dip* zu extrahieren, wie es im folgenden Kapitel für (Cu und) Ru getan wird.

Zum besseren Vergleich sind die theoretischen Kurven aus Abb.(3.13)₆₂ und Abb.(3.14)₆₃ noch mal zusammengefasst in Abb.(3.15) gezeigt. Der Einfluss von Filmdicke und “Wartezeit” auf den Diffusionsterm und die *Dip*-Tiefe ist deutlich. Die Asymmetrie der Kurven, die auch in den experimentellen Daten zu finden ist, entsteht durch den experimentellen Aufbau: für das Abfahren des *pump-pump-delays* Δt_{pu} werden nicht beide *pump*-Pulse relativ zu einer zeitlichen Mitte verschoben, sondern nur ein *pump* über den anderen zeitlich hinweggeführt. Damit verändert sich auch der zeitliche Abstand von dem *pump*-Paar zum *probe*-Puls Δt_{pr} . Die mittlere Steigung des *Dip*-Untergrundes ist also ebenfalls ein Zeichen für aktive Diffusion, weshalb Steigung und *Dip*-Tiefe in gleichem Maße ab- oder zunehmen.

3.6. Messungen an Cr, Ru, Cu

Die Messungen am Gold haben gezeigt, wie gut die theoretische Beschreibung durch das *TTM* und die experimentellen Daten übereinstimmen. Der von dieser Messtechnik versprochene Vorteil lag aber darin, aus Messungen an beliebigen Metallen Werte für z.B. g , A_e und K_e zu gewinnen. Damit sollte die Schwierigkeit umgangen werden, aus der zeitlichen Entwicklung der Reflektivität nicht ohne ein Modell für die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega, T_e, T_l)$ auf die transienten Temperaturen schließen zu können. Der Erfolg dieser neuen Methode ist in Abb.(3.16)₆₇ illustriert.

Hier sind die Reflektivitätsänderungen ΔR im Gleichgewicht für die Metalle Ruthenium, Chrom und Kupfer gezeigt. Zum Vergleich ist auch noch einmal die Kurve des Gold-Films $d = 700 \text{ nm} / \Delta t_{pr} = 250 \text{ ps}$ gezeigt. Bei allen Kurven hatten die *pump*-Pulse eine Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ und jeweils eine Energie von 1.5 mJ/cm^2 . Die *probe*-Wellenlänge wurde gewählt, um eine möglichst starke Temperaturempfindlichkeit in der Reflektivität des Metalls zu finden. Ebenso wurde das *probe-delay* Δt_{pr} gewählt, um die Steigung des *Dip*-Untergrundes soweit wie möglich zu reduzieren, ohne die *Dip*-Tiefe zu verkleinern. Die experimentellen Werte sind in Tab.(3.1)₆₆ zusammen mit den Werten der *Dip*-Tiefe und *Dip*-Halbwertsbreite gezeigt. Bei den verwendeten Gold- und Kupfer-Filmen handelt es sich um kommerziell erworbene [104] polykristalline Filme auf einem Quarzsubstrat. Die Einkristalle Cu[100] und Ru[001] wurden unmittelbar vor den Messungen im Kristalllabor des FHI [98] poliert und das Kupfer danach in Toluol aufbewahrt, um eine stärkere Oxidation zu verhindern.

Die durchgezogenen Linien in der Abb.(3.16)₆₇ sind die Ergebnisse der *TTM*-Berechnungen mit den in Tab.(3.2)₆₆ aufgelisteten Literaturwerten. Auch diese Daten lassen sich sehr gut durch das *TTM* beschreiben. Damit ist gezeigt, dass sich diese Technik für die Bestimmung von der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante verwenden lässt. Die in der Literatur angegebenen Werte der Kopplungskonstante g für Kupfer schwanken um einen Faktor 10 [5, 23, 58]. Mit den hier gezeigten Messungen konnte das Ergebnis von Elsayed-Ali *et al.* von $g = 10 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ bestätigt werden. Mit den anderen Werten für g aus [5, 58] können die experimentellen Daten nicht beschrieben werden. Der Wert von g für Ruthenium gemessen mit der *Dip*-Messmethode ist die erste experimentelle Bestätigung des theoretischen

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

Tabelle 3.1.: Die charakteristischen Werte Halbwertsbreite und Tiefe der experimentellen *Dips* aus Abb.(3.16) sowie die *probe*-Wellenlänge λ und das *probe*-delay Δt_{pr} .

	λ_{probe} (nm)	Δt_{pr} (ps)	<i>Dip</i> -Tiefe (%)	FWHM (ps)
Ru	606	15	2.2	0.5
Cr	660	50	1.8	0.6
Cu	565	15	5.1	1.4
Au	490	250	5.9	3.4

Tabelle 3.2.: Materialkonstanten, die bei den Berechnungen mit dem *TTM* benutzt wurden. Aufgelistet sind die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g , die Wärmekapazitätskonstante A_e der Elektronen und die thermische Leitfähigkeit der Elektronen K_e bei $T = 273$ K aus [105]. Die angegebene thermische Diffusivität κ wurde mit $\kappa = K_e/C_l$ berechnet, mit Werten der Wärmekapazität des Gitters C_l bei $T = 300$ K aus [106]. Im Weiteren ist die Debye Temperatur Θ_D angegeben [55]. Die optische Eindringtiefe α^{-1} und Reflektivität R wurden aus den optischen Konstanten bei $\lambda = 400$ nm [78] für einen dicken Film (keine Vielfachreflexionen) berechnet. Für die Berechnungen zu den in Kap.(5)₈₇ vorgestellten Ablationsmessungen ist für die betreffenden Metalle außerdem die Schmelztemperatur T_m [105] und für Cr zusätzlich die Temperatur des spröde-duktilen Phasenübergangs angegeben [107].

	Au	Cu	Cr	Ru	Ni	Mo	
g	2.1 ^a	10 ^{b,c}	42 ^d	185 ^{e,c}	36 ^d	13 ^d	$10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$
A_e	71	98	194	400	1065	350 ^e	$\text{Jm}^{-3} \text{ K}^{-2}$
K_e	318	401	95	117	91	135	$\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
κ	12.8	12.3	2.9	4.1 ^f	2.2	4.8	$10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Θ_D	165	343	630	600	450	450 ^g	K
α^{-1}	16.3	14.9	8.9	6.9	13.5		10^{-9} m
R	39.1	51.0	68.6	71.0	48.0		%
T_m	1337		2180		1728	2896	K
			(1606)				

^a [11], ^b [23], ^c siehe Text, ^d [10], ^e diese Arbeit [99], ^f $T = 273$ K, ^g [105]

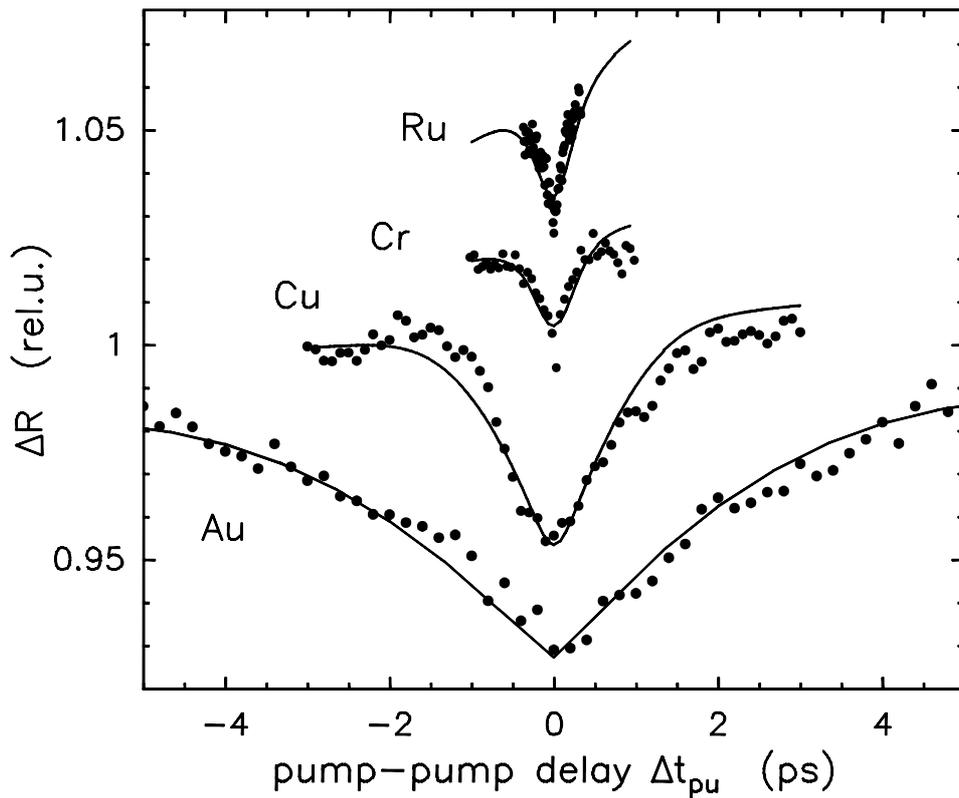


Abbildung 3.16.: Experimentelle Reflektivitätseinbrüche für Au, Cu, Cr und Mo sowie die Anpassungen mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells, in die keine freien Parameter integriert wurden. Die Berechnung erfolgte mit den in Tab.(3.2) aufgelisteten Werten. Beachte, dass die *Dip*-Breite die Thermalisierungszeit von Elektronen und Phononen begrenzt und damit direkt abhängig von der Kopplung der beiden Systeme ist, g nimmt von Au ($2.1 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$) über Cu und Cr bis Mo ($185 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$) zu. Die Kurven sind zur besseren Darstellung mit einem *Offset* angeordnet.

schen Werts, berechnet nach Allen [59]. Dabei wurde für die dimensionslose Proportionalitätskonstante $\lambda_{\text{McM}} = 0.38$ aus [108] und für die mittlere quadratische Phononenfrequenz von Ruthenium $\langle \omega^2 \rangle \approx 722 \text{ meV}^2$ nach der Schätzung von [109] benutzt. Eine leichte Abweichung finden Sanborn *et al.* [110]. Aus dem sogenannten McMillan-Faktor $\lambda_{\text{McM}} \langle \omega^2 \rangle$ berechnet sich die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g durch

$$g = \frac{3 \cdot A_e}{\hbar \cdot \pi \cdot k_B} \cdot \lambda_{\text{McM}} \langle \omega^2 \rangle \quad . \quad (3.6)$$

Diese Konstante spielt eine wichtige Rolle in der Theorie der Supraleitung, insbesondere bei der Bestimmung der Grenztemperatur T_c [58, 59, 108, 110]. Es sei daher in diesem Zusammenhang noch einmal betont, dass die vorgestellte Methode im Prinzip bei jedem Metall angewendet werden kann, unabhängig von der Komplexität der elektronischen Struktur, da die Gleichgewichtstemperaturen sehr gering sind und daher die Reflektivität kalibrierbar ist. Außerdem kann für diese kleinen Temperaturänderungen ΔT von einem linearen Zusammenhang mit der Reflektivität ausgegangen werden, $\Delta R \sim \Delta T$, wie auch experimentell am Gold in Abb.(3.3)₅₁ bestätigt wurde.

3. Kontrolle von Diffusion vs. Kopplung

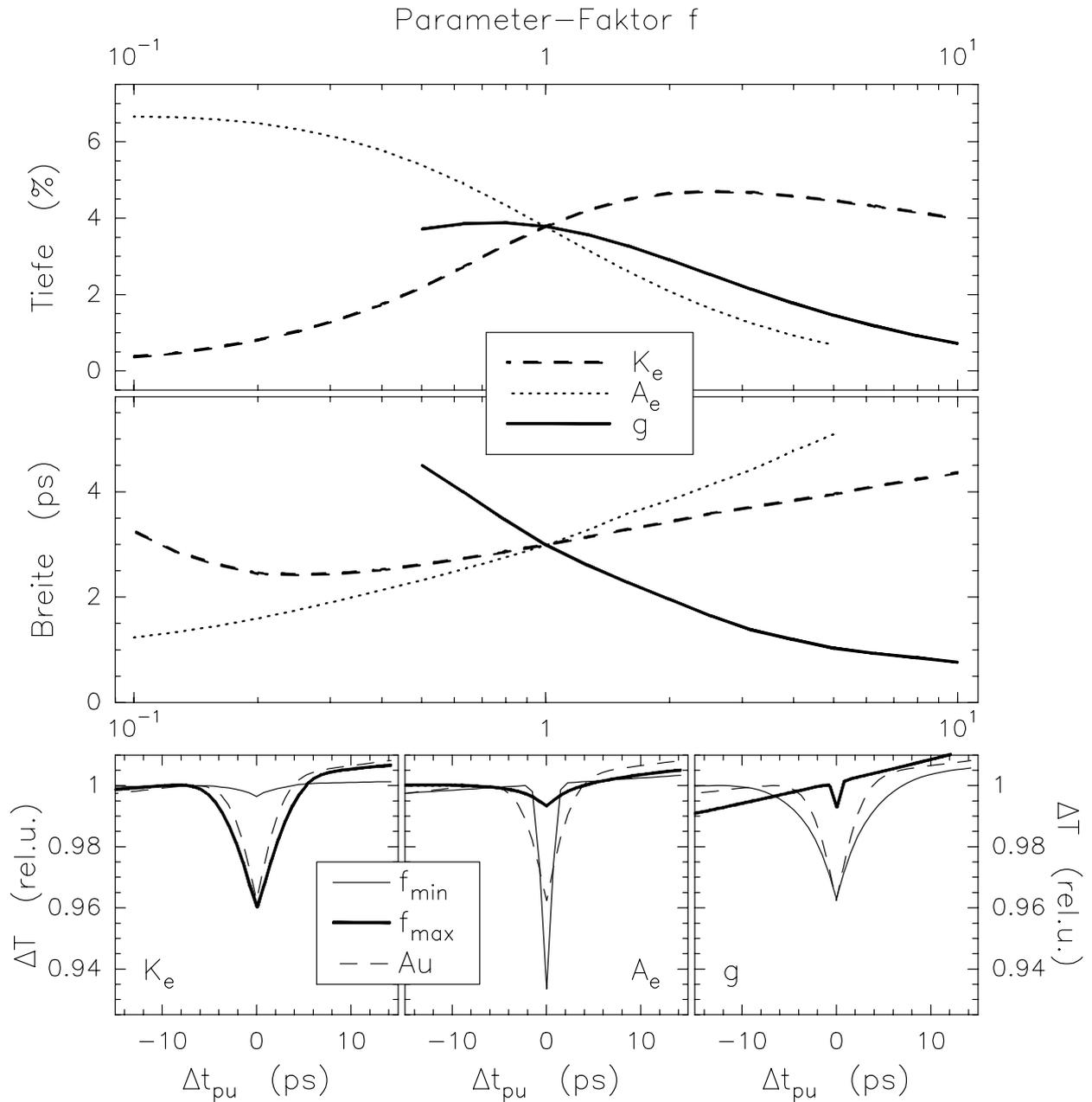


Abbildung 3.17.: Variation des theoretischen Temperatur-Dips für Gold in Abhängigkeit der in die TTM-Berechnungen eingehenden Parameter K_e , A_e , und g . Gezeigt sind **oben** die Wirkung der Parametervariation auf die Dip-Charakteristika der Halbwertsbreite und der relativen Tiefe. **Unten** sind für jeweils den größten (dicke Linie) und kleinsten (dünne Linie) gewählten Faktor f eines jeden Parameters die berechneten Oberflächentemperaturen nach $\Delta t_{pr} = 250$ ps an einem 500 nm dicken Film im Vergleich zu dem Au-Dip (gestrichelt) gezeigt. Während bei den Fits an die experimentellen Daten mehrere Parameter variiert werden, können hier selektiv die Einflüsse getrennt werden. Die transienten Temperaturen für jeweils einen Faktor $f = 2$ sind in Abb.(3.18) gezeigt.

Allgemein ist die Voraussetzung für das Extrahieren von Werten mit kleinen Fehlern aus einem Fit an experimentelle Daten, dass der funktionale Zusammenhang eine gewisse Sensibilität für die interessierenden Parameter bietet. Der *Dip* sollte also in seiner Form, ausgedrückt durch z.B. Halbwertsbreite und Tiefe, empfindlich auf Veränderungen von g , A_e oder K_e reagieren. Wäre dies nicht der Fall, könnten eben die genannten Parameter auch nur mit großen Fehlern extrahiert werden. Die Wirkung der Variation der wichtigsten in das *TTM* eingehenden Parameter ist in Abb.(3.17) gezeigt. Jeweils einzeln wurden die Werte der in die Wärmekapazität des Elektronengases C_e eingehenden Konstante A_e , siehe Gl.(1.4)₁₁, die Leitfähigkeit des Elektronengases K_e bzw. die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g um einen Faktor von 0.1 bis 10 verändert und die Wirkung auf die Form des *Dips* mit der Berech-

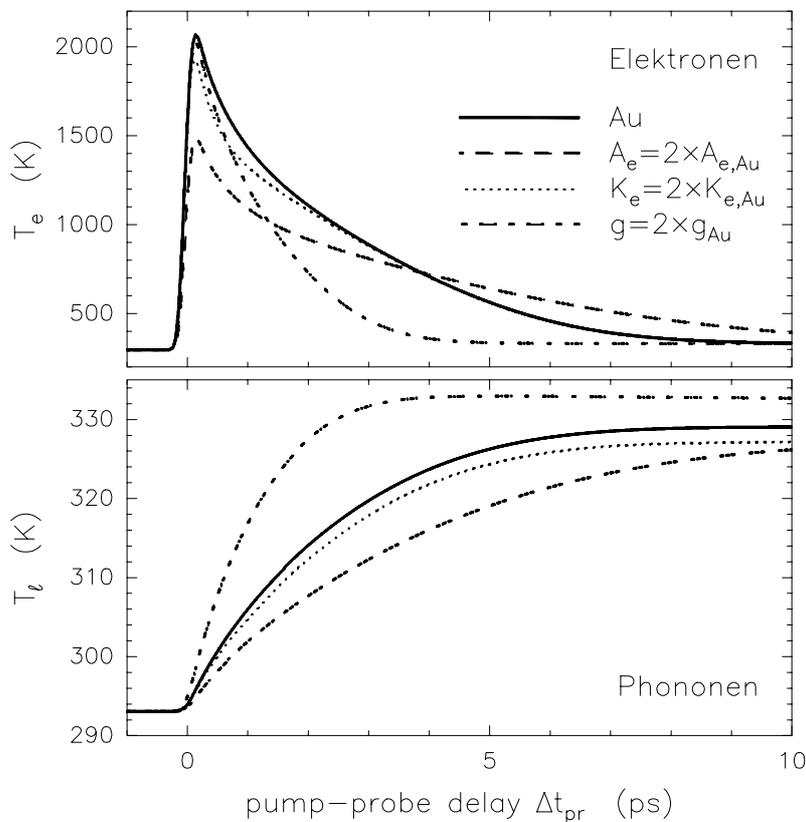


Abbildung 3.18.: Transiente Temperaturen von Elektronen (**oben**) und Phononengas (**unten**) entsprechend der theoretischen Parametervariation aus Abb.(3.17) für $f=2$. Durchgezogen ist die Berechnung mit den Gold-Daten aus Tab.(3.2)₆₆ gezeigt. Eine Verdoppelung der Kopplung g führt zur schnelleren Thermalisierung von Elektronen und Phononen. Die Verdoppelung der elektronischen Wärmekapazität ($C_e = A_e \cdot T_e$) führt zur Elektronentemperaturreduzierung um den Faktor $\sqrt{2}$ im Maximum, vergleiche mit Gl.(1.5)₁₁ und Gl.(1.6)₁₂.

nung mit den Literaturwerten für Au verglichen. Dabei wurde für die Anregung eine kleine Fluenz von $\approx 2 \text{ mJ/cm}^2$ gewählt, um die Variation der Leitfähigkeit durch eine Veränderung der Elektron-Phonon-Streufrequenz allein zu approximieren.

Aus der Abbildung ist zu ersehen, dass sich die *Dip*-Form wie erhofft deutlich ändert mit einer Variation der Parameter. Das bedeutet, dass ein Fit des *TTM* an den *Dip* zu stabilen Parametern führt.

Für Gold führt eine Verdoppelung der Elektron–Phonon–Kopplungskonstante g zu einer Halbierung der *Dip*–Breite. In diesem Zusammenhang vergleiche man diese Beobachtung mit den experimentellen Kurven für Au und Cu in Abb.(3.16)₆₇. Die beiden Metalle haben sehr ähnliche Materialparameter, siehe Tab.(3.2)₆₆, nur die Kopplungskonstante g ist im Kupfer ca. fünfmal größer. Daher ist auch in dieser Abbildung eine stärkere Reduzierung der *Dip*–Breite für Kupfer zu beobachten. Die physikalische Bedeutung der *Dip*–Breite liegt in der Thermalisierungszeit von Elektronengas und Phononenbad t_{ep} . Denn – wie ausgiebig erläutert – tritt die Temperaturabsenkung im Gleichgewicht nur auf, so lange zu den Zeiten der Anregung der Diffusionsprozess im Elektronengas nicht zu vernachlässigen ist. Das *pump–pump–delay* wurde daher in der zeitlichen Größenordnung der Nichtgleichgewichtsdynamiken gewählt. Wird diese zeitliche Verzögerung (Abzisse des *Dips*!) über die Thermalisierungszeit t_{ep} ausgedehnt, ist keine Diffusionsabhängigkeit mehr vorhanden und die Temperaturabsenkung verschwindet. Die *Dip*–Breite kann also als eine Abschätzung der Thermalisierungszeit benutzt werden. Wird die Kopplung zwischen Gitter und Elektronen verstärkt, so reduziert sich die Thermalisierungszeit und die *Dip*–Breite nimmt ab, wie aus den Abbildungen zu ersehen ist.

Analog zu dieser Überlegung kann die Wirkung der Änderung von K_e und A_e verstanden werden. Wird die thermische Leitfähigkeit des Elektronengases K_e wie in der Abb.(3.17)₆₈ vergrößert, wird die im Elektronengas an der Oberfläche gespeicherte Energie reduziert und das thermische Gleichgewicht mit dem Gitter entsprechend langsamer erreicht, da der Kopplungsterm an Stärke verliert ($\sim (T_e - T_l)$). Die Folge ist wiederum eine Verbreiterung des Temperatureinbruchs. Ebenso wirkt eine Veränderung der Wärmekapazität des Elektronengases über den Sommerfeld–Parameter A_e . Wird dieser vergrößert, kann das Elektronengas mehr Energie bei gleicher Leitfähigkeit aufnehmen und abführen, die Temperaturunterschiede zwischen Gitter und Elektronen bleiben kleiner und die Thermalisierung verzögert sich, was zu einer Verbreiterung des *Dips* führt. Insbesondere aus den im unteren Teil von Abb.(3.17)₆₈ gezeigten Temperatureinbrüche in Abhängigkeit des *pump–pump–Delays* Δt_{pp} für jeweils die minimale und maximale Parameterfaktorwahl wird deutlich, wie sensibel sich die Form des *Dips* mit den Parametern ändert und damit die Möglichkeit des numerischen Fits bietet. Die Temperaturdynamik im Nichtgleichgewichtsbereich, die zu den *Dips* in Abb.(3.17)₆₈ gehört, ist in Abb.(3.18)₆₉ gezeigt und bestätigt die besprochenen Abhängigkeiten.

Diese Überlegungen zeigen, dass die Form des beobachteten *Dips* entscheidend von den Prozessen während der hochangeregten Nichtgleichgewichtsphase abhängt. Damit wird bestätigt, dass der Vorteil dieser neuen Messtechnik – das Umgehen der Auswertung der transienten Reflektivitäten im Nichtgleichgewichtsbereich – nicht mit einem Informationsverlust über eben jene interessierenden Zeiten verbunden ist.

Im Weiteren zeigt die Abb.(3.17)₆₈ und die Auswertung der experimentellen Daten, dass es schwierig ist, die Abhängigkeiten im mehrdimensionalen Parameter–Raum des *TTM* auf einige wenige Merkregeln zu reduzieren. Als grobe Abschätzung kann in Bezug auf den *Dip* gesagt werden, dass dessen Breite mit der reziproken Elektron–Phonon–Kopplungskonstanten g skaliert und dass die *Dip*–Tiefe der Diffusivität $\kappa = K_e/C_e$ proportional ist.

3.7. Elektron–Elektron–Stoßrate und Fluenzabhängigkeit

Die Stoßfrequenzen von Elektronen ν_{ee} für $E - E_F \approx k_B \cdot T_e$ und von Elektronen mit dem Gitter ν_{ep} für $T_l \geq \Theta_D$ können durch

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{ee}} = \nu_{ee} &\sim \frac{E_F}{\hbar} \cdot (k_B \cdot T_e)^2 =: \nu_{ee,0} \cdot T_e^2 \\ \frac{1}{\tau_{ep}} = \nu_{ep} &\sim \frac{k_B}{\hbar} \cdot T_l =: \nu_{ep,0} \cdot T_l \end{aligned} \quad (3.7)$$

abgeschätzt werden. Während im Fall des Gleichgewichts von Elektronengas und Gitter der Elektron–Elektron–Beitrag zur Lebensdauer $1/\tau = 1/\tau_{ee} + 1/\tau_{ep}$ des Elektronenzustands und mit $K_e = 1/3 \cdot C_e v_F^2 \tau$ zur thermischen Leitfähigkeit des Elektronengases zu vernachlässigen ist: $\nu_{ee} \ll \nu_{ep}$, liegen die Elektron–Elektron- und Elektron–Phonon–Beiträge für $T_l \ll T_e$ in der gleichen Größenordnung, woraus sich nach Kanavin *et al.* [56] mit Gl.(3.7) eine kritische Temperatur T_* angeben lässt:

$$T_* \approx \sqrt{\frac{E_F \cdot T_l}{k_B}} \quad (3.8)$$

Entsprechend dieser Grenze betrachten Kanavin *et al.* [56] für die Leitfähigkeit der Elektronen K_e verschiedene Anregungdomänen: $K_e = K_e(F)$. Für Gold ergibt sich mit $E_F = 2.48 \text{ eV}$, $\tau_p = 200 \text{ fs}$ und $T_l \approx 300 \text{ K}$ ein Wert von $T_* \approx 3000 \text{ K}$. Unterhalb dieser Schwelle ist die Lebenszeit der Elektronen durch $\tau_{ep} \sim T_l^{-1}$ bestimmt. Wegen $K \sim T_e/T_l$, siehe Gl.(1.11)₁₃, ist die Diffusivität κ annähernd unabhängig von der Temperatur. Damit ergeben sich die in Kap.(1.3.3)₂₂ besprochenen Abhängigkeiten der Eindringtiefen und Relaxationszeiten. Nach [56] ändert sich dieses Verhalten für Anregungen, die zu höheren Temperaturen führen, und die Leitfähigkeit sowie die Diffusivität nehmen mit steigender Temperatur ab: $K_e \sim T_e^{-1}$ und $\kappa \sim T_e^{-2}$. Dies sollte in Bezug auf den *Dip* dazu führen, dass dessen Tiefe mit steigender Fluenz abnimmt und eventuell sogar zu einem *Peak* in der Oberflächentemperatur führt. Die Stärke dieser Reduzierung ist abhängig von dem Exponenten α in $K = T_e^\alpha$, dessen Wert in [56] diskutiert wird. Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, konnte die Leitfähigkeit mit $\alpha = 1$ nach Gl.(1.11)₁₃ mit Erfolg für die Beschreibung der experimentellen Daten in den verwendeten Fluenzbereichen benutzt werden.

In der Abb.(3.19)₇₂ sind in Abhängigkeit des *pump–pump–delays* Δt_{pu} die typischen Einbrüche der Reflektivitätsänderung ΔR an einem 300 nm Au–Film für verschiedene Anregungsfluenzen gezeigt. Die Punkte sind die experimentellen Werte zu den angegebenen Fluenzen, die bis zur Zerstörungsschwelle gehen (75 mJ/cm^2). Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Integration der obigen theoretischen Überlegungen nach [56] in die Numerik des *TTM* genau zu dem erwarteten Verhalten führt, wenn für die Elektron–Elektron–Stoßfrequenz der Literaturwert von $\nu_{ee,0}$, der aus der *Fermi Liquid Theory (FLT)* folgt, verwendet wird. Die gestrichelte Linie zeigt das Ergebnis dieser Berechnungen, die zwar das beschriebene Verhalten wiedergeben, aber nicht im Einklang mit den experimentellen Daten sind. Nach Aeschlimann *et al.* [41] sind die Thermalisierungszeiten der Elektronen aber

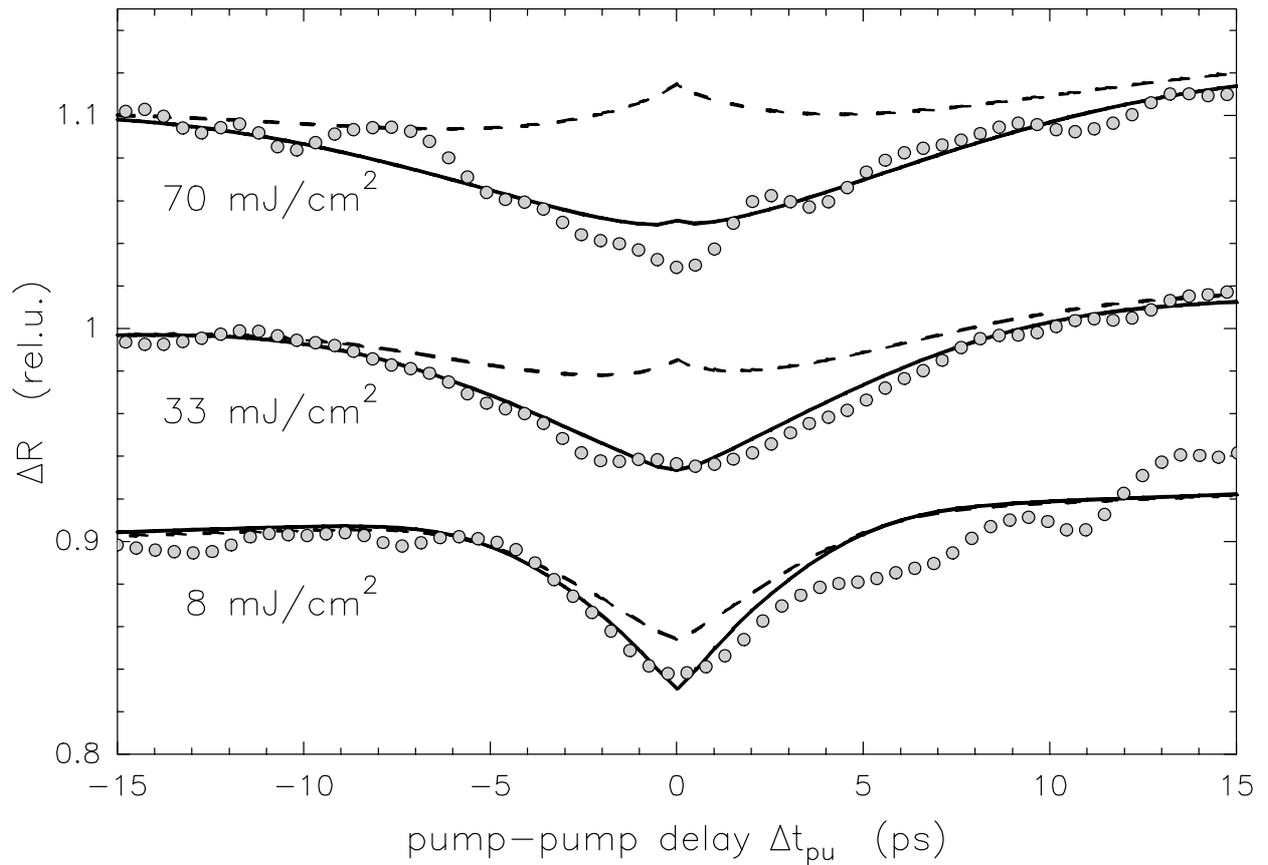


Abbildung 3.19.: Einfluss von $v_{ee,0}$ auf den fluenzabhängigen Dip an Gold, $d=300\text{nm}$: für die drei angegebenen Fluenzen beschreibt das TTM die experimentellen Reflektivitätsänderungen ΔR (Punkte) nur für den von Aeschlimann *et al.* [41] beobachteten gegenüber der FLT dreifach kleineren Wert von $v_{ee,0} = 4.9 \cdot 10^{15} \text{ Hz/K}^2$ (durchgezogene Linie). Mit dem Literaturwert der Elektron–Elektron–Streuungsfrequenz kann bei Berücksichtigung der fluenzabhängigen thermischen Leitfähigkeit die nach Kanavin *et al.* [56] zu erwartende Formänderung des Dips zu einem Peak mit dem TTM reproduziert werden (gestrichelte Linien). Die Zerstörungsschwelle dieses 300 nm Au–Films liegt bei 75 mJ/cm^2 , vergleiche mit Abb.(5.25)₁₁₆.

wesentlich größer als nach der FLT erwartet, experimentell findet sich ein Wert, der drei bis fünf mal größer ist. Die durchgezogenen Linien in Abb.(3.19) zeigen die Ergebnisse der Berechnungen für $v_{ee,0} = 4.9 \cdot 10^{15} \text{ Hz/K}^2$, einem Drittel des FLT–Wertes; sie stimmen sehr gut mit den gezeigten experimentellen Daten überein. Der Einfluss von $v_{ee,0}$ auf die kritische Temperatur T_* lässt sich leicht verstehen, wenn man die zur Herleitung von T_* benutzte Vergleichbarkeit der Streuraten, $1/\tau_{ee} \approx 1/\tau_{ep}$, und die Gl.(3.7)₇₁ benutzt, es ergibt sich die Proportionalität

$$T_* \sim \frac{1}{\sqrt{v_{ee,0}}} \quad . \quad (3.9)$$

Daraus lässt sich folgern, dass

- das Zwei–Temperatur–Modell durch Berücksichtigung dieser erweiterten Abhängigkeit der elektronischen Wärmeleitfähigkeit auch in der Lage ist, die nach starken Anregungen gemessenen Daten sehr gut zu beschreiben, obwohl

- diese Berücksichtigung von $K_e = K_e(F)$ bis zur Fluenz der Zerstörungsschwelle nicht notwendig ist und die Leitfähigkeit über Gl.(1.11)₁₃ beschrieben werden kann, da die kritische Temperatur aufgrund der geringen Elektron–Elektron–Streurrate über den erreichten Temperaturen liegt,
- die in den Experimenten nicht–auftretende Formveränderung des *Dips* eine Bestätigung der dreifach geringeren Elektron–Elektron–Streuraten nach [41] ist und
- die *CETC*–Messungen die Möglichkeit bieten, eine obere Grenze für $v_{ee,0}$ zu bestimmen. Wird die Leitfähigkeit wie oben beschrieben berücksichtigt, kann $v_{ee,0}$ als Fit–Parameter in fluenzabhängigen *CETC*–Messungen – wie in Abb.(3.19) gezeigt – verwendet werden.

Die Berechnung mit dem Zwei–Temperatur–Modell zum in Abb.(3.19) gezeigten, für eine Fluenz von 70 mJ/cm^2 gemessenen *Dip* ergeben eine maximale Gittertemperatur von $T_l = 1230 \text{ K}$. Dies ist konsistent mit dem Literaturwert der Schmelztemperatur von Gold $T_m = 1337 \text{ K}$, siehe Tab.(3.2)₆₆, der nach Abb.(5.25)₁₁₆ bei dem 300 nm Au–Film für 75 mJ/cm^2 erreicht wird.

Ein Anwendungsgebiet der Dreipulstechnik liegt im Bereich der Photochemie. Nach Bonn *et al.* [46] sowie [47] ist eine der Grundfragen in Untersuchungen zu Adsorbat–bedeckten Metalloberflächen (im Femtosekunden–Zeitregime), ob der photochemische Prozess mit der Kopplung des Adsorbats an das Gitter oder an die Elektronen zusammenhängt. Der Antwort auf diese Frage kann entscheidend näher gekommen werden, wenn ein Aufbau wie der hier beschriebene verwendet wird, da die genaue Kenntnis der Oberflächentemperaturen und insbesondere deren Abhängigkeit vom *pump–pump–delay* eine Unterscheidung von elektronen- und phononenvermittelten Einflüssen auf das Desorptionssignal möglich macht, siehe z.B. [41, 48–51].

Eine aufschlussreiche Fortsetzung dieser Messungen wäre sicherlich die Anwendung an weniger untersuchten Materialien, wie z.B. komplizierten supraleitenden Verbindungen, um Werte für deren Kopplungskonstante zu erhalten. Eine andere Untersuchung könnte der Verbesserung der Technik gewidmet sein: die Verwendung der Frequenzverdoppelten (*Second Harmonic* – *SH*) [111] als *probe*–Messsignal könnte eine Vergrößerung des relativen *Dips* bewirken. Da die *SH* besonders empfindlich auf Änderungen in der elektronischen Struktur ist wie von Hohlfeld *et al.* [11, 25] gezeigt wurde, kann sie sich als ein sensitives Werkzeug zum Nachweis der geringen Temperaturänderungen ΔT im Gleichgewicht bei den *Dip*–Messungen erweisen.

3.8. Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Dynamik der Elektronen- und Gittertemperaturen konzentrierten sich bisher auf die Auswertung der Zeitbereiche stärkster Dynamik: die Bereiche der treibenden Nichtgleichgewichtszustände. Hier wurden mit Erfolg am Gold die transienten Reflektivitäten gemessen und daraus mit Hilfe des Zwei–Temperatur–Modells durch Fits die inter-

essierenden Parameter gewonnen. Diese Methode setzt aber die (genaue) Kenntnis der optischen Konstanten und deren Wellenlängen-, Gitter- und Elektronengastemperaturabhängigkeiten voraus: $\varepsilon(\omega, T_e, T_l)$ muss bekannt sein. Für Gold existiert ein solches Modell, da bei diesem Edelmetall zur Reflektivität des Materials nur wenige Einflüsse beitragen, und ermöglichte damit die Auswertung. Die komplexeren elektronischen Strukturen von Übergangsmetallen oder modernen Supraleitern entziehen sich bisher einer ausreichend guten theoretischen Beschreibung der optischen Konstanten.

Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde die herkömmliche *pump-probe*-Messtechnik zur Messung der Kurzzeittransienten durch einen weiteren *pump*-Puls erweitert, der *probe*-Puls "spät" im Gleichgewicht positioniert und die Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit der Verzögerung der beiden *pump*-Pulse gemessen. Diese Variation der Intensität der eingehenden Strahlung, nicht aber der gesamten absorbierten Fluenz, bot die Möglichkeit der direkten Kontrolle zweier konkurrierender Prozesse: der von der Oberfläche energieabführenden Diffusion und der an die Oberfläche energiebindenden Elektron-Phonon-Kopplung. Der Vorteil dieser Messung liegt an den geringen Temperaturen, die das Metall im Gleichgewicht einnimmt – wodurch die Abhängigkeit $\Delta R(T)$ nicht nur als linear angenommen werden kann, sondern auch kalibrierbar und damit modellunabhängig ist.

Die experimentellen Daten aus den Messungen an Gold, Ruthenium, Chrom und Kupfer konnten ausgezeichnet und ohne freie Parameter durch die Theorie beschrieben werden. Dies bedeutet – anders herum gesehen – dass der Fit an die experimentellen Daten die in das *TTM* eingehenden Literaturwerte sehr gut reproduziert hat. Diese Messtechnik sollte jetzt an Materialien mit komplexeren Strukturen angewandt werden, für die es nur wenige Literaturwerte gibt.