

## 6. Zusammenfassung

Für die Untersuchung von Thermalisierungsprozessen in Edel- und Übergangsmetallen wurden Laserpulse mit Pulslängen von ca. 200 fs verwendet. Erzeugt in einem kommerziellen Ti:Saphir-Lasersystem, konnten die Pulse mit einem optisch-parametrischen Verstärker in der Wellenlänge im Bereich von 480-750 nm variiert werden. Die Anregung der Dynamik erfolgte in allen Experimenten mit Pulsen der Wellenlänge  $\lambda = 400$  nm, da zum einen neben den wellenlängenvariablen Pulsen ein 400 nm-Pulszug zur Verfügung stand und zum anderen viele der Untersuchungen an Gold durchgeführt wurden, das bei dieser Wellenlänge keine starke Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten zeigt und daher eine Selbstbeeinflussung der heizenden *pump*-Pulse ausgeschlossen werden konnte.

Die theoretische Beschreibung der Temperaturdynamik beruht auf dem Zwei-Temperatur-Modell, das von thermalisierten Elektronen- und Phononenverteilungen ausgeht und durch zwei Differentialgleichungen ausgedrückt werden kann, die die Temperaturentwicklung jeweils eines Subsystems formulieren und durch einen Elektron-Phonon-Kopplungsterm verbunden sind. Der Einfluss von Nichtgleichgewichtszuständen konnte in Bezug auf den ballistischen Energietransport durch eine additive Konstante im Quellterm des *TTM* berücksichtigt und andere Einflüsse auf den untersuchten Zeitskalen ausgeschlossen werden.

Die Messungen, an die sich die hier vorgestellten anschliessen, konzentrierten sich auf die Auswertung von transienten Reflektivitäten, die mit dem *pump-probe*-Schema in einem Zeitbereich aufgenommen wurden, der unmittelbar der Anregung folgt. Aufgrund der im Vergleich zum Gitter sehr geringen Wärmekapazität des Elektronengases erreicht dieses bei entsprechender Anregung Temperaturen von mehreren tausend Kelvin. Das System befindet sich zu diesen Zeiten im Nichtgleichgewicht und die Auswertung der gemessenen Reflektivitäten verlangt ein Modell der Temperaturabhängigkeit der Reflektivität, um das Experiment mit den theoretischen Vorhersagen der transienten Temperaturen vergleichen zu können. Ein solches Modell konnte für Gold verwendet werden, da die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität im sichtbaren Wellenlängenbereich in erster Linie durch Übergänge von der d-Band-Oberkante an die Fermikante bestimmt sind und sich daher leicht approximieren lassen. Anders verhält es sich bei den Übergangsmetallen: wie an exemplarischen Messungen der transienten Reflektivität in dieser Arbeit gezeigt wurde, tragen zur Reflektivität bei den d-Band-Metallen zum einen wesentlich mehr Übergänge bei und zum anderen kann dabei die Gittertemperatur durch Bandstrukturbeeinflussungen nicht mehr vernachlässigt werden.

Dieser Missstand konnte mit einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messmethode beseitigt werden. Ebenso wie aus den transienten Reflektivitätsmessungen war es Ziel des

neuen Ansatzes, die in die Nichtgleichgewichtsdynamik eingehenden Parameter der elektronischen Leitfähigkeit, der Wärmekapazitäten von Elektronengas und Gitter und insbesondere der Elektron–Phonon–Kopplungskonstante aus den Experimenten extrahieren zu können, die Auswertung aber auch ohne ein Modell für  $R(\omega, T_e, T_l)$  zu ermöglichen und damit die Anwendbarkeit auf wesentlich mehr Metalle zu erweitern.

Dies wurde erreicht durch eine Veränderung der experimentellen Abhängigkeit der Messgröße Reflektivität. Während bei den transienten Reflektivitätsmessungen mit Hilfe einer zeitlichen Verzögerung des *probe*-Pulses relativ zum *pump*-Puls die zeitliche Variation aufgenommen wurde, wird hier die Reflektivität des Metalls in Abhängigkeit der Intensität der Anregung mit einem zeitlich fixierten *probe*-Puls bestimmt. Die Intensität der Anregung wird mit Hilfe von zwei zeitlich zueinander variablen *pump*-Pulsen variiert. Während die Variation dieser Verzögerung der *pump*-Pulse im Bereich der Nichtgleichgewichtsdynamik bleibt und zu keiner Veränderung der insgesamt in der Probe deponierten Energie führt, wird der *probe*-Puls sehr viel später im thermischen Gleichgewicht von Elektronengas und Gitter an der Probe reflektiert. Mit der relativen Verschiebung der beiden *pump*-Pulse zeigt sich eine Wirkung auf die Gleichgewichtstemperatur der Oberfläche. Mit zunehmender Anregungsintensität, das heisst, größerem zeitlichen Überlapp der *pump*-Pulse, nimmt die Oberflächentemperatur ab. Dies lässt sich durch die Temperaturabhängigkeit der thermischen Leitfähigkeit des Elektronengases verstehen und ermöglicht diese Messmethode, da aus der charakteristischen Abhängigkeit der Gleichgewichtsreflektivität von der Anregungsintensität die Nichtgleichgewichtsparameter extrahiert werden können. Die Anwendbarkeit der Methode auch an Übergangsmetallen resultiert aus den geringen Gleichgewichtstemperaturen. Während für die transienten Reflektivitätsmessungen ein Modell der Reflektivität bis zu Elektronentemperaturen von mehreren tausend Kelvin vorhanden sein musste, wird die Auswertung mit der neuen Messmethode durch zwei Vorteile ermöglicht: zum einen kann die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität in dem durch die untersuchte Gleichgewichtstemperaturabsenkung bestimmten Bereich als linear angenommen werden und zum anderen kann diese auch durch eine einfache Kalibrierungsmessung *ex situ* bestimmt werden.

Wie an Simulationen gezeigt wurde, bestätigt sich die Empfindlichkeit der Temperaturabsenkung im Gleichgewicht auf Variationen der interessierenden Parameter. Die mit dieser *pump–pump–probe*-Anordnung aufgenommenen experimentellen Daten konnten sehr gut durch die numerische Beschreibung wiedergegeben werden. Da für die Beschreibung keine weiteren Fitparameter integriert wurden, bestätigen die Messungen a) die Qualität und Anwendbarkeit dieser neuen Messmethode, b) dass die für die Dynamik wesentlichen physikalischen Prozesse in der Beschreibung durch das erweiterte Zwei–Temperatur–Modell enthalten sind und c) die verwendeten Literaturwerte. Die ermittelte Elektron–Phonon–Kopplungskonstanten von Chrom und Gold sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur, der Gold–Wert stimmt ausserdem ausgezeichnet mit den Auswertungen zur transienten Reflektivität überein. Die Literaturwerte für Kupfer schwanken sehr stark, es konnte eine Quelle bestätigt werden. Am Ruthenium konnte erstmalig der theoretisch vorhergesagte Wert experimentell bestätigt werden.

Da in diesen Messungen mit der Variation der Anregungsintensität die relativen Stärken, die Konkurrenz der von der Probenoberfläche energieabführenden Diffusion gegenüber der an die Oberfläche energiebindenden Elektron–Phonon–Kopplung kontrolliert beeinflusst werden, wurde diese Methode als *CETC – Control of Energy Transport Competition* bezeichnet.

---

Die Technik dieser Methode könnte eventuell durch die Verwendung der zweiten Harmonischen als temperaturempfindliches Signal verbessert werden. Mit ihrer Empfindlichkeit auf die elektronische Struktur sollte sie die Temperaturschwankungen von wenigen Kelvin im Gleichgewicht sensibel nachweisen können. Im Weiteren sollte die *CETC*-Methode nun ausgiebig an Metallen mit komplizierteren Bandstrukturen genutzt werden, um Werte für  $g$  zu extrahieren, die mit anderen Verfahren bisher nicht zugänglich waren.

Das Kapitel über die Anregung von stressinduzierten Änderungen der optischen Konstanten mit Hilfe von zeitlich verschobenen *pump*-Pulsen sowie die Auswertung des Gittertemperaturprofils über die transiente Ablenkung eines an der Probenoberfläche reflektierten *probe*-Pulses zeigt die Möglichkeit weiterer interessanter Experimente auf. Es wurde gezeigt, dass sich die Oberflächenbewegung sowie der für die Beeinflussung der optischen Konstanten verantwortliche Stress kohärent kontrollieren lassen. Damit bietet sich die Möglichkeit, dies z.B. für das Vermessen von zeitlichen Auflösungsvermögen und Kennlinien von ultraschnellen Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopen zu verwenden. Eine weitere mögliche Anwendung ist die Beeinflussung bzw. sogar Steuerung von Phasenübergängen. Eine schon umgesetzte Anwendung liegt in der schnellen und präzisen Dickenbestimmung von dünnen Filmen über die beobachtbare Oszillationsperiode.

Im letzten Kapitel des experimentellen Teils dieser Arbeit wurde die *a priori* nicht zerstörungsfreie Ablationstechnik zur Analyse der Energiedynamik in Metallproben verwendet. Dabei wurden auf eine Probe 200 ps/400 nm-Pulse appliziert, deren Fluenz kontrolliert erhöht wurde, bis eine Zerstörung des Materials nachgewiesen werden konnte. Der Materialzustand wurde in den vorgestellten Experimenten zum einen *in situ* mit der Aufnahme der transmittierten, reflektierten und gestreuten Anteile des Laserlichts detektiert, zum anderen über *ex situ*-Untersuchungen der Filme mit Hilfe verschiedener mikroskopischer Techniken.

Wird bei konstanter deponierter Energie die Filmdicke reduziert, so erhöht sich die Energiedichte, wenn die Filmdicke die Diffusionstiefe der deponierten Energie unterschreitet. Damit trennt die Diffusionslänge in Bezug auf eine veränderte Filmdicke zwei Domänen: bei dickeren Filmen sollte sich die zur Zerstörung notwendige Energie, die mit der zum Schmelzen des Materials notwendigen Energie in Verbindung gebracht werden konnte, nicht mit der Filmdicke ändern, während sie darunter linear mit einer Filmdickenreduzierung abnehmen sollte. Dieser Zusammenhang konnte an dem Edelmetall Gold und den Übergangsmetallen Nickel, Chrom und Molybdän experimentell bestätigt werden.

Die Beschreibung der Filmdickenabhängigkeit konnte sehr gut mit dem Zwei-Temperatur-Modell wiedergegeben werden, wenn für Gold, Nickel und Molybdän der erste in den *in situ*-Messungen erkennbare Phasenübergang mit dem Schmelzvorgang in Verbindung gebracht wird, während für Chrom mit dieser Technik der theoretisch erwartete spröde-duktiler Übergang identifiziert werden konnte. Analytische Berechnungen der theoretischen Schwellfluenz sowie der Eindringtiefe der Energie konnten sehr gut bestätigt werden. Eine Abweichung ergab sich lediglich für den Wert der Schwellfluenz am Chrom. Ebenfalls nur beim Chrom können die Auswertungen der *in situ*-Signale in Bezug auf die Fluenzskala nicht direkt mit den mikroskopischen Aufnahmen der "geschossenen Löcher" in Verbindung gebracht werden. Ursache dieser Diskrepanz könnte in einer aus rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen erkennbaren Abhebung des gesamten beleuchteten Bereichs und den damit ver-

bundenen Einflüssen auf Absorption und Ablation liegen.

Die aus den Anpassungen ermittelten Gitterwärmekapazitäten stimmen bei allen untersuchten Metallen mit den Literaturwerten überein. Ebenso stimmen die Werte der Elektron-Phonon-Kopplung von Gold und Chrom mit den Angaben in der Literatur und den Ergebnissen der *CETC*-Messungen überein. Eine Abweichung am Nickel liegt innerhalb der Schwankungsbreite der Literaturangaben. Der ermittelte Kopplungsterm  $g$  von Molybdän ist zwar sechsfach größer als eine Literaturangabe, deren mit dem gleichen Verfahren ermittelter Kupfer-Wert aber ebenfalls als zu klein angenommen werden kann. Insgesamt kann aus den Fits geschlossen werden, dass diese Methode sehr gut geeignet ist, die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung zu ermitteln.

Die vorgestellten Messungen zur Ablationsschwelle und deren sehr gute Beschreibung durch das Zwei-Temperatur-Modell bestätigen, dass die Ablation von Metallfilmen, wie sie hier durchgeführt wurde, ein rein thermischer Prozess ist. Mit der Berücksichtigung von Inkubationseffekten unter- und oberhalb der Ablationsschwelle konnte die systematische Bestimmung der Ablationsschwelle in Einklang mit theoretischen Erwartungen gebracht werden. Letztere können bei der Umsetzung von Ablationsprozessen für technische Anwendungen direkt für die Berechnung von Zerstörungsfluenz und Diffusionslänge verwendet werden. Diese Werte bestimmen entscheidend den zu erwartenden Energieaufwand sowie die erreichbare Bearbeitungspräzision.