

# Einleitung

Die elementaren Streuprozesse in Festkörpern, z. B. Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Magnon-Streuung, sind der Schlüssel zum mikroskopischen Verständnis fundamentaler Festkörpereigenschaften wie z. B. der elektrischen Leitfähigkeit oder der Antwort auf optische Anregung. Bereits die erste mikroskopische Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit durch Drude [Dru00] bediente sich Streuereignissen zwischen Elektronen und Phononen bzw. Defekten auf der Femtosekunden-Zeitskala ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ), um den endlichen Wert der Leitfähigkeit von Metallen zu erklären. Mit dem Vordringen der Schaltzeiten elektronischer Bauteile in die Pikosekunden-Zeitskala wird die Bedeutung der einzelnen Streuereignisse und damit ihr Verständnis immer wichtiger. Ein Beispiel hierfür sind die GMR-Leseköpfe moderner Festplatten, die die spinabhängige Streuung von Elektronen in einer magnetischen Schichtstruktur ausnutzen [Pri98]. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung solcher Streuprozesse in Metallen nach einer optischen Anregung, die Identifikation der wichtigen dominierenden zugrundeliegenden Mechanismen und der Zeitskalen auf denen sie ablaufen.

Im Quasi-Gleichgewicht existieren bereits umfangreiche Untersuchungen [Kav84], beispielsweise zum Ladungsträgertransport. Das Vordringen der zeitaufgelösten Laser-Spektroskopie auf die Piko- und Femtosekunden-Zeitskala hat es ermöglicht, diese Vorgänge auch in der Zeitdomäne detailliert zu untersuchen, wobei aufgrund ihrer geringeren Ladungsträgerdichte und damit langsameren Dynamik zunächst die Halbleiter untersucht worden sind [Sha99].

Diese Arbeit konzentriert sich auf Metalle, wobei als Modellsysteme zum einen Kupfer-Filme auf Silizium wegen der einfachen Bandstruktur von Kupfer und zum anderen Ruthenium wegen seiner Bedeutung im Bereich der Femto-Chemie bzw. photoinduzierten Katalyse ausgewählt wurden. Stellvertretend für die ferromagnetischen Metalle wurde Gadolinium untersucht, da es *das* Modellsystem für Ferromagneten mit lokalisierten magnetischen Momenten (Heisenberg-Ferromagnete) darstellt [Nol95].

Bei Experimenten in der Zeitdomäne bedient man sich der sog. Anregungs-Abfrage-Technik<sup>1</sup>: Ein erster Laserpuls, der Anregungs- oder Pump-Puls, löst den zu untersuchenden Prozess aus, der mit einem zweiten zeitverzögerten Puls abgefragt, d. h. untersucht, wird. Indem man viele solcher Einzelexperimente mit jeweils verschiedener Verzögerungszeit durchführt, erhält man eine Reihe von „Schnappschüssen“ und kann im Nachhinein den Zeitverlauf des Prozesses nach seiner Auslösung durch den Pump-Puls rekonstruieren. In einigen Fällen, beispielsweise in der photoinduzierten Oberflächenchemie und der Laser-

---

<sup>1</sup>auch Pump-Probe-Technik

Materialbearbeitung stellt der Pump-Puls auch Teil der „Anwendung“ dar. Der Nachweis mit dem Abfrage- oder Probe-Puls kann mit linearen optischen Methoden erfolgen, z. B. Reflektivitätsänderung ( $\Delta R/R$ ) [Bro87, Hoh00], magneto-optischer Kerr-Effekt (MOKE) [Bea96, Koo00] oder mit nichtlinearen optischen Methoden, z. B. Frequenzverdopplung (SHG) [Mat99] und Summenfrequenzmischung (SFG) [Du93, Hes00c]. Mit der 2-Photonen-Photoemission (2PPE) [Pet97] misst man Energie und Impuls der photoemittierten Elektronen und kann so direkt die Elektronendynamik zeit- und energieaufgelöst verfolgen. Im Gegensatz zu rein optischen Methoden, die nur Zugang zur Energie-Differenz der beteiligten Zustände ermöglichen, kann mit der 2PPE bzw. der zeitaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie (TR-PES) die Lage der beteiligten Zustände relativ zum Fermi-Niveau bestimmt werden.

## Diamagnetische Systeme

Nach der optischen Anregung eines Festkörpers liegt zunächst eine nicht-thermische Elektronenverteilung vor [Fan92a]. In Metallen wird die Dynamik der optisch angeregten Elektronen von der großen Dichte der Leitungsbandelektronen bestimmt, die einerseits zu einer Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung und andererseits zu einem großen Phasenraum für Streuprozesse führt [Ech00].

Die wichtigen Streuprozesse in diamagnetischen Metallen sind die Elektron-Elektron- (e-e), die Elektron-Phonon- (e-ph) und die Elektron-Defekt-Streuung. Die e-e-Streuung bewirkt eine Energieumverteilung innerhalb des Elektronensystems und führt so zur Ausbildung einer thermischen Elektronenverteilung (Thermalisierung). Die e-ph-Streuung ermöglicht einen Energieaustausch zwischen Elektronensystem und Gitter und kühlt somit das nach einer optischen Anregung heiße Elektronengas. Zudem limitiert die e-ph-Streuung den Wärme- und Ladungstransport.

Bei den experimentellen und theoretischen Untersuchungen unterscheidet man üblicherweise zwischen zwei Bereichen der Anregungsdichte. Bei geringen Anregungsdichten im Bereich von  $10^{-4}$  angeregten Elektronen/Atom streuen die angeregten Elektronen, deren Energie deutlich größer als  $k_B T$  ist, primär mit den nicht angeregten und damit „kalten“ Elektronen des Fermi-Sees. Die Streuraten können dann durch die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschrieben werden [Pin66, Ech00]. Experimente und theoretische Vorhersagen werden in den Übersichtsartikeln von Petek und Ogawa [Pet97] und Echenique *et al.* [Ech00, Ech04] behandelt.

Der zweite Bereich sind Anregungsdichten oberhalb  $10^{-3}$  Elektronen/Atom, wobei die Anregung reversibel bleiben soll, also deutlich unterhalb des Bereichs des Aufschmelzens und der Ablation. In diesem Regime führt nach optischer Anregung die e-e-Streuung zu einer Thermalisierung des Elektronengases. Da die Wärmekapazität des Elektronensystems ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die des Gitters ist, erreicht die Elektronentemperatur Werte von über 1000 K, während das Gitter vergleichsweise kalt bleibt. Gleichzeitig führt die e-ph-Kopplung zu einem Energietransfer vom Elektronensystem an das Gitter. Das Konzept einer verschiedenen Elektronen- und Gittertemperatur bildet den Kern des sog.

---

Zwei-Temperatur-Modells (2TM) [Ani74, Kag57], welches üblicherweise verwendet wird, um die Prozesse bei der Laser-Materialbearbeitung zu simulieren (s. Kap. 1).

Die endliche Eindringtiefe einer Lichtwelle in ein Metall führt zu einer räumlich inhomogenen Anregung des Elektronensystems nahe der Oberfläche mit einem exponentiellen Abfall der Anregungsdichte mit zunehmender Tiefe. Dieser Gradient in der Anregungsdichte führt zu einer Netto-Bewegung von Elektronen und Löchern in die Tiefe des Metalls, wobei man zwischen *ballistischer* Bewegung [Bro87], d. h. ohne richtungsändernden Streuvorgang, und diffusiver Bewegung, also mit häufigen Streuvorgängen, unterscheidet. Diese beiden Effekte, zusammenfassend als *Transport* bezeichnet, beeinflussen die an der Oberfläche beobachtete Relaxation der Anregungsenergie bzw. die Populations-Lebensdauer der Elektronen. Sie können durch homogene Anregung vermieden werden, was man z. B. durch Verwendung von dünnen Filmen auf Isolatorsubstraten oder durch adsorbierte Nanopartikel erreichen kann.

Ein optischer Puls kann in Festkörpern auch kohärente Gitter-Schwingungen anregen. Solche kohärente Phononen wurden bislang in Halbleitern, Halbmetallen und Hochtemperatur-Supraleitern mit zeitaufgelösten optischen Methoden beobachtet [Cho90, Che91, Gar96, Has96, Cha97, Has00, Lob01, Has03]. Als Anregungsmechanismen werden üblicherweise *displacive excitation* (DECP) [Che91, Lob01] oder nichtresonante Raman-Streuung [Gar96] in Betracht gezogen. Beide lassen sich experimentell anhand der Phase der Schwingung zu Beginn unterscheiden.

Die diskutierten Phänomene sind Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Die zentralen Fragestellungen sind im einzelnen:

- Welchen Einfluss hat der Transport auf die an der Oberfläche beobachtete Populations-Lebensdauer von angeregten Elektronen?

Experimentell wird diese Frage üblicherweise angegangen, indem man die Lebensdauer für verschieden dicke Filme mit 2PPE untersucht. Für Filme die dünner als die optische Eindringtiefe sind, erwartet man eine nahezu homogene Anregung und somit keinen Beitrag des Transports zur Lebensdauer. Umgekehrt erwartet man für sehr dicke Filme bzw. Einkristalle eine stark inhomogene Anregung und damit einen maximalen Transport-Effekt.

Frühere Arbeiten, die sich mit dem Einfluss des Transports auf die Lebensdauer beschäftigt haben [Cao98, Kno98, Aes00], kamen bezüglich einer Abhängigkeit der Lebensdauer von der Filmdicke zu widersprüchlichen Ergebnissen. Daher wurde durch Messung der Populations-Lebensdauer unbesetzter Elektronenzustände an verschieden dicken Kupfer-Filmen auf Silizium untersucht (Kapitel 3). Die Bandlücke des Silizium-Substrats verhindert dabei, dass die optisch angeregten Elektronen in die Tiefe entweichen können. Die vorliegende Arbeit zeigt eine solche Abhängigkeit, die im Bereich theoretischer Vorhersagen [Kno01] liegt und daher als Transport-Effekt interpretiert wird.

- Welchen Einfluss hat die nicht-thermische Elektronenverteilung, die nach einer optischen Anregung vorliegt, auf die Energieumverteilung in die verschiedenen Freiheits-

grade eines Metalls? Von Bedeutung ist dabei einerseits die räumliche Umverteilung durch Wärmeleitung und andererseits der Energietransfer an das Gitter.

Arbeiten mit zeitaufgelöster optischer Spektroskopie [Sch87, Gro95, Sun94, Hoh00] und mit zeitaufgelöster Photoemission [Fan92a, Fan92b, Mer02] haben gezeigt, dass die Dynamik direkt nach der optischen Anregung durch nicht-thermische Elektronenverteilungen dominiert wird, und dass das 2TM erst nach der Thermalisierung des Elektronengases gültig wird. In optischen Experimenten [Gro92, Fat98] wurde beobachtet, dass die Energietransferrate vom Elektronensystem an das Gitter kurz nach dem Pump-Puls klein ist, wofür der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung verantwortlich gemacht wurde, der jedoch mit rein optischen Methoden nicht direkt verifiziert werden kann. Kürzlich wurde in einer theoretischen Arbeit [Ret02], basierend auf einer mikroskopischen Beschreibung der Lichtabsorption und der Streuprozesse, dieser Einfluss einer nicht-thermischen Verteilung auf die Elektron-Phonon-Kopplung bestätigt.

Die verringerte Elektron-Phonon-Kopplung eines nicht-thermischen Elektronengases wird in dieser Arbeit durch die Kombination von Experimenten in zeitaufgelöster Photoemission an einem Ruthenium-Einkristall und Simulationsrechnungen mit dem 2TM bestätigt (Kap. 4). Hierzu war es notwendig das 2TM so zu erweitern, dass nicht-thermische Elektronenverteilungen berücksichtigt werden.

Vom experimentellen Standpunkt her ist es essentiell, dass die gesamte Elektronenverteilung bis unterhalb des Fermi-Niveaus gemessen wird, was nur an wenigen Experimenten weltweit möglich ist (vgl. Diskussion in Abschn. 2.5). Die Arbeit von Merschdorf *et al.* [Mer02] verfolgt einen ähnlichen Ansatz für Silber-Nanopartikel auf Graphit, allerdings wurde für dieses komplexe System kein quantitatives Modell aufgestellt. Die meisten der zitierten Arbeiten haben sich zudem auf Edelmetalle oder dünne Filme beschränkt, was zwar die Interpretation deutlich vereinfacht, aber wegen der hohen Reflektivität der Edelmetalle experimentell schwieriger ist.

- Welche Bedeutung hat der ballistische Elektronentransport für die Energiedissipation an der Oberfläche von Metallen nach einer optischen Anregung?

Ballistischer Transport in Metallen wurde von [Juh93] und [Hoh97b] in Gold-Filmen beobachtet. In beiden Arbeiten wird jedoch der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung nicht berücksichtigt und zudem wird in [Hoh97b] die ballistische Umverteilung lediglich durch eine effektive vergrößerte optische Eindringtiefe modelliert.

In dieser Arbeit konnte ballistischer Transport experimentell in Ruthenium beobachtet und durch Vergleich mit Simulationsrechnungen identifiziert werden. Für die Rechnungen wurde dazu das 2TM um einen ballistischen Transportkanal für nicht-thermische Elektronen erweitert. Es stellt sich heraus, dass ein signifikanter Teil der Anregungsenergie durch ballistischen Transport von der Oberfläche entfernt wird und dass eine quantitative Vorhersage sowohl der Anregungsenergie als auch der Elektronen- und Gittertemperatur nur bei Berücksichtigung dieses Transportkanals möglich ist.

---

## Ferromagnetische Systeme

Ferromagnetische Materialien gewinnen aufgrund ihres zusätzlichen Freiheitsgrades, der Magnetisierung bzw. des Elektronen-Spins, zunehmend an technologischer Bedeutung. Zwei große Anwendungsgebiete sind nicht-flüchtige Massenspeicher [Pri98] und Spin-basierte Elektronik, sog. Spintronik [Wol01]. In beiden Fällen ist eine möglichst schnelle Manipulation der Spins erwünscht – aus diesem Grund ist die Untersuchung der elementaren Streuprozesse in magnetischen Materialien von großer Bedeutung. Der Elektronen-Spin als zusätzlicher Freiheitsgrad impliziert die Existenz von neuen Quasiteilchen (Anregungen) des Materials: die Stoner-Anregung als Einteilchenanregung und Spin-Wellen (Magnonen) als kollektive Anregung [Iba02]. Entsprechend wächst auch die Zahl der möglichen Streuprozesse. Gadolinium, ein Lanthanid-Metall, ist als Modellsystem besonders interessant, da es einen nahezu idealen Heisenberg-Ferromagneten mit lokalisierten Spins darstellt [Nol95].

In Ferromagneten ist die Bandstruktur in einen Minoritäts- und einen Majoritäts-Teil aufgespalten. Eine Änderung der Magnetisierung, z. B. als Funktion der Temperatur, hat eine Änderung der Bandstruktur des Materials zur Folge. Mit der Photoelektronenspektroskopie kann somit indirekt auf die Magnetisierung geschlossen werden. Es existieren zwei wichtige Modelle, die Magnetisierung und Bandstruktur miteinander verknüpfen: Das *Stoner-Modell* [Iba02] gilt für delokalisierte Elektronen bzw. Spins und sagt im ferromagnetischen Zustand eine endliche sog. Stoner-Aufspaltung zwischen Minoritäts- und Majoritäts-Bändern voraus. Diese Stoner- oder Austausch-Aufspaltung hat bei  $T = 0$  K ihren materialabhängigen maximalen Wert und sinkt monoton mit zunehmender Temperatur bis sie bei der Curie-Temperatur verschwindet. Das sog. *Spin-Mixing-Modell* gilt für lokalisierte Spins. Im Extremfall des reinen Spin-Mixings hat die Aufspaltung der Bänder einen von der Temperatur unabhängigen Wert. Die Spin-Polarisation sinkt allerdings mit zunehmender Temperatur und verschwindet ebenfalls bei der Curie-Temperatur.

Eine Zusammenfassung des aktuellen Forschungsstandes zeitaufgelöster Experimente an magnetischen Materialien findet sich in den Übersichtsartikeln von Koopmans [Koo03] und Zhang *et al.* [Zha02]. Das typische Experiment besteht in einer Anregung einer magnetisierten Probe mit einem optischen Pump-Puls und der Beobachtung des Einbruchs der Magnetisierung mit einer optischen Methode oder mit Photoelektronenspektroskopie. Aus der Zeitskala und dem Verlauf des Einbruchs der Magnetisierung kann man Rückschlüsse auf die elementaren Streuprozesse in der Probe ziehen.

In dieser Arbeit wird mit zeitaufgelöster Photoemission der austauschaufgespaltene Oberflächenzustand von Gd(0001) untersucht. Für diesen Zustand, ebenso wie für die Volumenzustände, wurde gezeigt, dass er dem Spin-Mixing-Modell gehorcht [Bod98, Get98, Mai02] und sowohl eine temperaturabhängige Spin-Polarisation als auch Austauschaufspaltung zeigt (letztere bleibt jedoch mit 0.4 eV bei  $T_C$  endlich). Es ist interessant die zeitliche Entwicklung dieser beiden Größen nach einer intensiven optischen Anregung zu beobachten, da man daraus Rückschlüsse über die ablaufenden elementaren Streuprozesse ziehen kann.

Die Fragen, welche in dieser Arbeit beantwortet werden, sind:

- Auf welcher Zeitskala brechen Spin-Polarisation und Austauschaufspaltung nach einer intensiven optischen Anregung ein und welche Streuprozesse sind dafür verantwortlich?

Hierzu wurde die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands von 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Filmen mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Zum Vergleich wurden zeitaufgelöste SHG-Messungen der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands herangezogen [Mel03]. Die Messungen zeigen die interessante Tatsache, dass Spin-Polarisation und Austauschaufspaltung nicht auf der gleichen Zeitskala einbrechen. Während die Spin-Polarisation nahezu instantan ( $< 100$  fs) einbricht, ändert sich die Austauschaufspaltung kaum. Somit steht fest, dass das Spin-Mixing-Modell auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat. Als verantwortlicher Streuprozess wird die Elektron-Magnon-Streuung identifiziert.

- Folgt die Austauschaufspaltung der Elektronentemperatur, wie in [Hoh97a, Rhi03] für den Bandferromagneten Nickel beobachtet?

Die zuvor erwähnten Messungen mit der zeitaufgelösten Photoemission erlauben über die Analyse der Fermi-Kante auch einen Zugriff auf die transiente Elektronentemperatur. Hier zeigen die Messungen, dass die Austauschaufspaltung in Gd eindeutig nicht der Elektronentemperatur folgt, sondern langsamer variiert.

- Gadolinium ist das erste Metall, in dem die Anregung einer kohärenten Phonon-Mode durch einen optischen Puls beobachtet wurde [Mel03]. Weil die dort verwendete experimentelle Technik (SHG) eine rein optische Methode ist, konnten über die am Anregungsmechanismus beteiligten optischen Übergänge nur Vermutungen angestellt werden.

Messungen mit der zeitaufgelösten Photoemission im Rahmen dieser Arbeit bestätigen, dass es sich um den DECP-Mechanismus handelt, wobei die optischen Übergänge nahezu resonant über Oberflächenzustände von Gd(0001) verlaufen. Hierzu wurde die Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit der zeitaufgelösten Photoemission analysiert. Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen [Kur02, Kur04] konnte sowohl die anfängliche Auslenkungsrichtung (Kompression) als auch die Amplitude der Phononenmode bestimmt werden.

In dieser Arbeit konnte das bereits sehr erfolgreiche 2TM einen Schritt weiter entwickelt werden. Die Berücksichtigung von nicht-thermischen Elektronenverteilungen und ballistischem Transport ermöglicht die Simulation von Laser-Material-Wechselwirkungen im mittleren Anregungsbereich um  $1 \text{ mJ/cm}^2$ . Für die Laser-induzierte Entmagnetisierung von ferromagnetischem Gadolinium konnte die lange diskutierte Frage nach einem verantwortlichen Elementarprozess beantwortet werden.

## Gliederung

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im ersten Kapitel werden die grundlegenden Streumechanismen besprochen und das 2TM vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer Einführung

---

in die Photoemission. Im zweiten Kapitel wird der experimentelle Aufbau und die Mess- und Auswerteprozedur besprochen. Kapitel 3 behandelt die Auswirkung des Transports auf die Lebensdauer in optisch dünnen Kupfer-Filmen auf Silizium. Die Ergebnisse zur Elektronendynamik in Ruthenium und Gadolinium werden in Kapitel 4 zusammen mit dem erweiterten 2TM vorgestellt. Das Kapitel 5 enthält schließlich die Ergebnisse zur Magnetisierungsdynamik und zu den kohärenten Phononen in Gadolinium. Einige interessante Aspekte, die aber zum Verständnis nicht zwingend erforderlich sind, finden sich im Anhang. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf Entwicklungsmöglichkeiten.

