

5 Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Gd(0001)/W(110)

Magnetische Materialien sind seit Jahrzehnten technologisch relevant für die Datenspeicherung. Im Rahmen der Miniaturisierung elektronischer Schaltkreise wird zunehmend auch eine Realisierung magnetischer Schaltelemente angestrebt, z. B. Spin-Filter und Spin-Transistoren [Wol01, All02]. Für diese Anwendungen ist eine möglichst kurze Schaltzeit erforderlich, um als Alternative zu konventionellen elektronischen Schaltungen in Betracht zu kommen. Von fundamentaler Bedeutung ist damit die minimale Zeitdauer, in der sich die Spins einer magnetischen Domäne umdrehen bzw. ein magnetisierter Bereich entmagnetisieren lässt. Die Bestimmung der Entmagnetisierungszeit und die Identifizierung der dabei ablaufenden Prozesse im Ferromagneten Gadolinium (Gd) ist Ziel dieser Untersuchung.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert. Zunächst werden die Eigenschaften, insbesondere die elektronische Struktur von Gadolinium besprochen und Messungen präsentiert, die nicht zeitaufgelöst, aber insofern neu sind, als dass sie besetzte und normalerweise unbesetzte Zustände gleichzeitig in der Photoemission zeigen. In Abschn. 5.2 wird die Präparation der Gd-Filme beschrieben. In Abschn. 5.3 werden Messungen der Elektronendynamik im Leitungsband von 10 nm dünnen Gd(0001)/W(110)-Filmen mit der zeitaufgelösten Photoemission vorgestellt. Die Elektronendynamik im Leitungsband optisch dicker Gd-Filme wurde bereits in Abschnitt 4.6 besprochen. Der darauffolgende Abschnitt stellt die Hauptergebnisse des Kapitels dar, nämlich die zeitaufgelösten Messungen zur (inkohärenten) Magnetisierungsdynamik, wobei der Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche als Sonde verwendet wird. Den Abschluss bildet die Untersuchung kohärenter Anregungen der Gd(0001)-Oberfläche.

5.1 Elektronische Struktur von Gadolinium

Das Lanthanid-Metall Gadolinium ist unterhalb der Curie-Temperatur $T_C = 293$ K ferromagnetisch. In dünnen Filmen unterhalb etwa 10 nm wird die Curie-Temperatur durch *Finite-Size*-Effekte reduziert [Far93]. Im Gegensatz zu den Bandferromagneten Fe, Co und Ni wird in Gd ein großer Teil des gesamten magnetischen Moments $(7.63 \mu_B/\text{Atom})^1$, von den stark lokalisierten Elektronen der halb besetzten 4f-Schale getragen (Abb. 5.1): Die sieben 4f-Elektronen haben ein magnetisches Moment von $\mu = 7\mu_B/\text{Atom}$. Die 5s6d-Elektronen des Leitungsbands werden durch die 4f-Elektronen spinpolarisiert und tragen

¹ $1 \mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

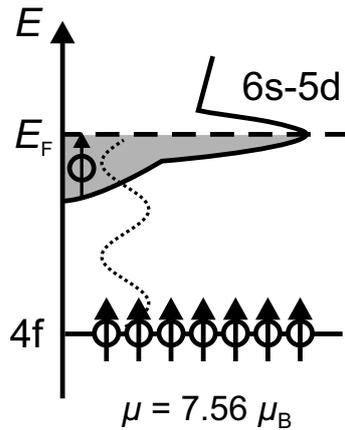


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Elektronensystems in Gadolinium. Gezeigt ist die Zustandsdichte der delokalisierten 5d6s-Leitungselektronen sowie die am Rumpf lokalisierten sieben 4f-Elektronen pro Atom. Die 4f-Elektronen polarisieren die Leitungselektronen, die wiederum mit den 4f-Elektronen benachbarter Atome wechselwirken. Dieser indirekte Austausch ist als RKKY-Wechselwirkung bekannt (gepunktete Linie).

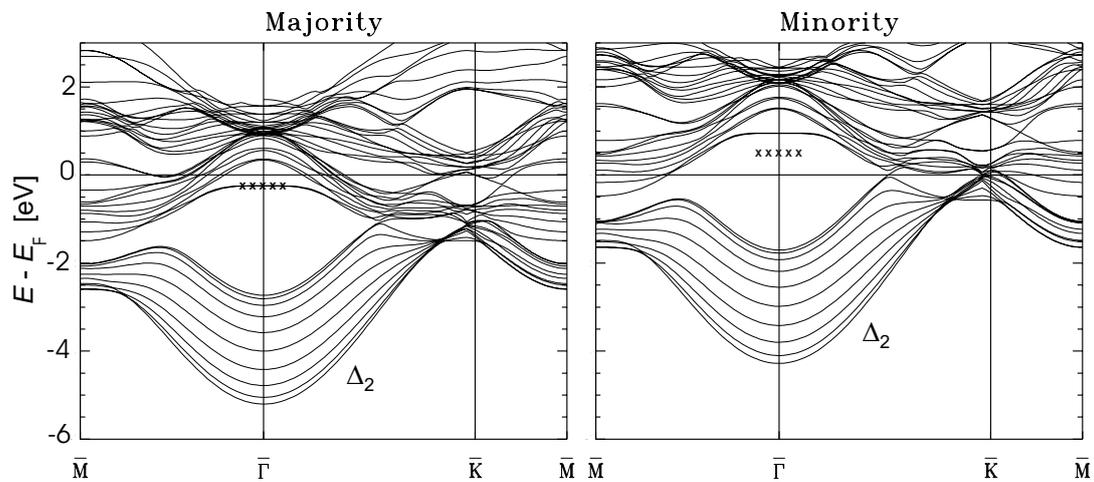


Abbildung 5.2: Bandstruktur der Gd(0001)-Oberfläche bei $T = 0$ K, berechnet mit Dichtefunktionaltheorie (FLAPW, LDA+core Näherung) aus [Kur02]. Links die Majoritäts-Zustände, rechts die Minoritäts-Zustände. Die Komponenten des Oberflächenzustands sind an ihren experimentellen Positionen als Kreuze eingezeichnet. Die 4f-Zustände sind in dieser Darstellung nicht eingezeichnet. Die DFT gibt die Lage besetzter Zustände sehr gut wieder, unbesetzte jedoch nur relativ grob.

$0.63 \mu_B/\text{Atom}$ bei [Roe75]. Die halb gefüllte 4f-Schale trägt ausschließlich Spin-Momente, welche aufgrund der Hundischen Regel im Grundzustand alle parallel ausgerichtet sind. Das Bahn-Moment verschwindet ($S = 7/2, L = 0$). Wegen des geringen Überlapps von 4f-Wellenfunktionen benachbarter Atome ist die für den Ferromagnetismus verantwortliche Kopplung keine direkte Austauschkopplung zwischen den 4f-Elektronen, sondern erfolgt indirekt durch Spin-Polarisierung der delokalisierten 5s6d-Leitungselektronen (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Wechselwirkung [Rud54, Kas56, Yos57, Ash76]).

Gadolinium kristallisiert in der hcp-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 3.629 \text{ \AA}$ und $c/a = 1.597$ [Leg80]. Bei $T = 0$ K in der ferromagnetischen Phase ist die elektronische Struktur von Gd in zwei Unterbänder für Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen aufgeteilt. Abbildung 5.2 zeigt die Bandstruktur der Gd(0001)-Oberfläche, berechnet mit der Dichtefunktionaltheorie [Kur02]. Das Leitungsband Δ_2 wird von den 5d6s-Elektronen ge-

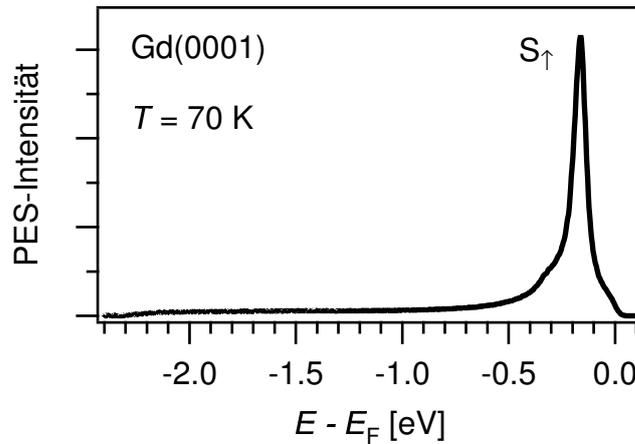


Abbildung 5.3: Photoelektronenspektrum der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche, Filmdicke 10 nm, $h\nu = 6.0$ eV (p-polarisiert). Der Oberflächenzustand S_\uparrow ist als scharfes Maximum bei einer Bindungsenergie von 0.2 eV zu sehen.

bildet (3 Elektronen pro Atom). Die besetzten 4f-Zustände liegen außerhalb des gezeigten Bereiches ca. 8 eV unter der Fermi-Energie E_F [Wes95]. Das Multiplett der unbesetzten 4f-Zustände liegt etwa 4 eV oberhalb E_F [Wes95].

Gadolinium in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung hat den höchsten Einfangsquerschnitt aller Elemente für thermische Neutronen ($\sigma > 10000$ barn, 1 barn = 10^{-28} m² [Pfe95]), was Messungen mit Neutronenstreuung nahezu unmöglich macht. Die einzige mir bekannte Messung ist die von Koehler *et al.* [Koe70] zur Magnonen-Dispersionskurve an einem isotonenreinen ¹⁶⁰Gd-Einkristall (Dieses Isotop hat einen kleinen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen $\sigma = 1.5$ barn). Theoretische Arbeiten zur Magnonen-Dispersionsrelation in Gd sind [Lin75, Per00].

Messungen der Phononen-Dispersionskurve sind mir nicht bekannt. Theoretische Arbeiten dazu sind [Kus71, Rao74, Hu03].

5.1.1 Der Oberflächenzustand auf Gd(0001)

In [0001]-Richtung, d. h. entlang ΓA , kreuzt kein Band die Fermi-Energie. In diese Richtung erstreckt sich die (relative) Bandlücke bei $T = 0$ K von etwa -1.4 eV bis 0.8 eV oberhalb E_F [Li94]. Die Bandlücke in [0001]-Richtung hat zur Folge, dass sich an der Oberfläche ein Oberflächenzustand mit dominierendem d-Charakter der Wellenfunktion ausbildet. Abbildung 5.3 zeigt ein Photoemissionsspektrum der Gd(0001)-Oberfläche bei einer Photonenenergie von $h\nu = 6.0$ eV (p-polarisiert) und $T = 70$ K. Der Oberflächenzustand ist als Maximum bei $E - E_F = -0.2$ eV zu sehen und hebt sich deutlich vom Signal der Volumenzustände ab. Für s-polarisiertes Licht verschwindet das Signal des Oberflächenzustands aus Symmetriegründen [Wol99], was die Untersuchung von Volumenzuständen vereinfacht.

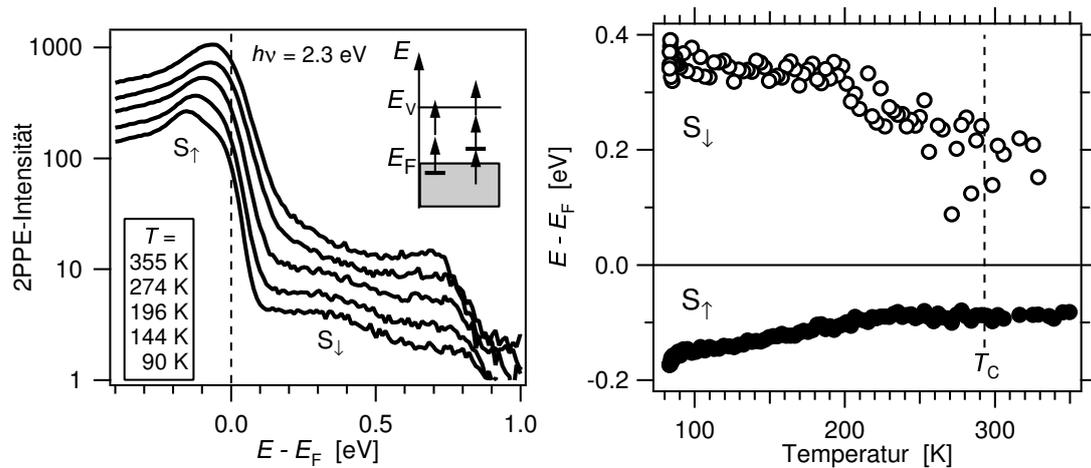


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige energetische Lage des Oberflächenzustands von Gd(0001) bestimmt mit 2-Photonen-Photoemission, $h\nu = 2.3$ eV, p-polarisiert, normale Emission. Links: 2PPE-Spektren, beim Abkühlen gemessen. Die Temperatur wurde am Kaltfinger des Kryostaten gemessen und ist von oben nach unten $T = 355$ K, 274 K, 196 K, 144 K und 90 K. Rechts: Die Position von S_{\uparrow} und S_{\downarrow} , extrahiert aus den Spektren links.

Der Oberflächenzustand ist austauschtaufgespalten in eine besetzte Komponente S_{\uparrow} mit vorwiegend Majoritäts-Spin und eine unbesetzte Komponente S_{\downarrow} mit Minoritäts-Charakter [Li94]. In Abb. 5.2 sind beide Komponenten an ihren experimentell beobachteten Positionen durch Kreuze markiert. Die Aufspaltung ist temperaturabhängig, beide Komponenten streben mit zunehmender Temperatur zum Fermi-Niveau, wie mit Rastertunnelspektroskopie [Bod98, Get98] und Photoemission bzw. inverser Photoemission [Li94, Fed94, Don96, Wes96, Wes97] beobachtet worden ist. Jedoch wird die Austauschspaltung bei der Curie-Temperatur nicht Null, sondern bleibt mindestens bis 350 K bei einem endlichen Wert von 0.35 eV [Bod98]. Dies kann mit dem lokalisierten Charakter des Oberflächenzustands erklärt werden: Die Austauschspaltung bzw. die Bindungsenergie wird dominiert durch die relative Ausrichtung der Spins des Oberflächenzustands und der 4f-Elektronen des selben Atoms. Die Ausrichtung benachbarter 4f-Elektronen geht aufgrund des kleinen Wellenfunktionen-Überlapps nur in geringem Maße ein. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ordnung in der Ausrichtung der 4f-Spins ab, während die Größe der magnetischen Momente pro Atom gleich bleibt. Lokal ist daher immer eine Quantisierungsachse entlang des 4f-Moments vorhanden, und der Oberflächenzustand bleibt bei T_C austauschtaufgespalten.

Abbildung 5.4 zeigt eine eigene 2PPE-Messung der temperaturabhängigen Position beider Oberflächenzustandskomponenten eines 10 nm dicken Gd(0001)-Films. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 2.3 eV, p-polarisiert, während des Abkühlens des Kryostaten gemessen und ist gegen die Kryostat-Temperatur aufgetragen. Das Signal für die besetzte Komponente S_{\uparrow} wird durch einen 2-Photonen Photoemissionsprozess generiert und liegt bei $E - E_F = -0.2 \dots -0.1$ eV, während das Signal der unbesetzten Komponente bei $E - E_F = 0.2 \dots 0.4$ eV durch einen 3-Photonen-Prozess erzeugt wird, und daher mehr als eine Größenordnung schwächer ist. Das kleine Bild im linken Teil der Abbildung zeigt

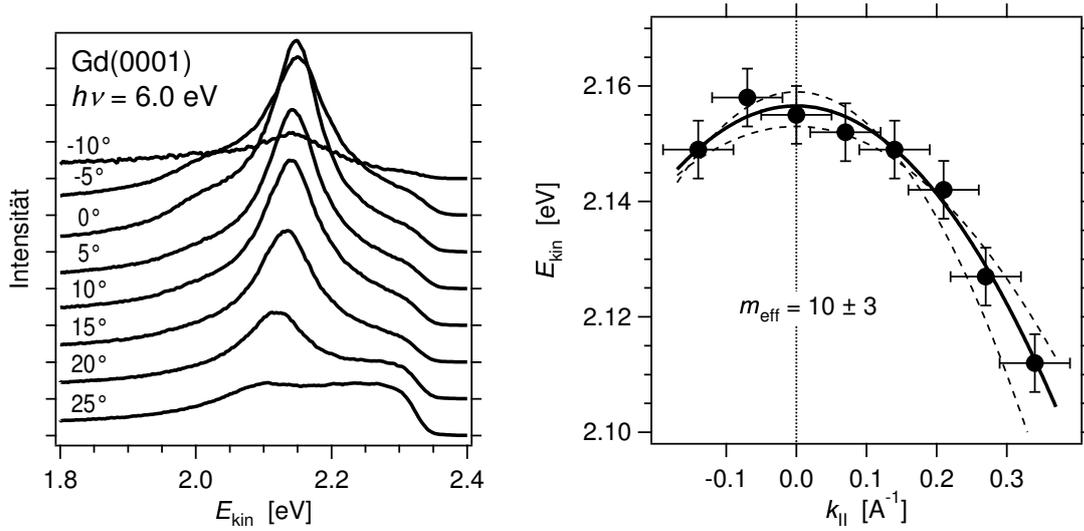


Abbildung 5.5: Dispersion des besetzten Oberflächenzustands S_{\uparrow} eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Films entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Links: Photoelektronenspektren bei $T = 90$ K (E_{F} liegt bei $E_{\text{kin}} = 2.35$ eV), Photonenergie $h\nu = 6.0$ eV, der Detektorwinkel ist bezüglich der Oberflächen-Normalen angegeben. Rechts: Bindungsenergie des Oberflächenzustands gegen k_{\parallel} . Zur Bestimmung der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = (-10 \pm 3) m_e$ wurde eine parabolische Dispersion angenommen (durchgezogene Linie). Die gestrichelten Linien sind Grenzkurven für einen Fehler von $\pm 3 m_e$.

beide Prozesse schematisch. Die Zuordnung der Maxima zur besetzten bzw. unbesetzten Zustandsdichte wurde durch Variation der Photonenergie im Bereich 1.9 bis 2.3 eV überprüft. Demnach handelt es sich bei dem Maximum, welches bei $E - E_{\text{F}} \approx 0.7$ eV eingezeichnet ist, um einen Bildladungszustand mit einer Bindungsenergie von 0.8 eV, bezogen auf das Vakuum-Niveau.

Im rechten Teil der Abbildung sind die Position von S_{\uparrow} und S_{\downarrow} gegen die Kryostat-Temperatur aufgetragen. Der Temperaturverlauf entspricht den zuvor erwähnten früheren Messungen. Der Fehler in der Temperaturbestimmung für diese spezielle Messung ist nicht symmetrisch. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es vom Kaltfinger zur Probe einen Temperaturgradienten gibt, und daher die wahre Probentemperatur höher ist. Die Fehler in der Energiebestimmung steigen aufgrund der Ausschmierung der Fermi-Kante und der Verbreiterung der Zustände zu höheren Temperaturen an. Die Streuung der Datenpunkte verdeutlicht dies.

Im Unterschied zu den sp-artigen Oberflächenzuständen auf Edelmetallen ist der Oberflächenzustand von Gd(0001) in alle 3 Raumrichtungen, also auch parallel zur Oberfläche, stark lokalisiert. Dies zeigt sich experimentell durch eine sehr schwache Dispersion parallel zur Oberfläche mit einer (negativen) effektiven Masse von $m_{\text{eff}} > 5m_e$ [Fed02, Reh03]. Abbildung 5.5 zeigt die in dieser Arbeit gemessene Dispersion entlang der kristallographischen Richtung $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Links sind Photoelektronenspektren für eine Photonenergie von 6.0 eV bei verschiedenen Emissionswinkeln gezeigt. Die Spektren für -5° und -10° wurden mit einem Faktor 10 multipliziert. Die Position des Maximums des Oberflächenzustands

ist im rechten Teil gegen die Parallelkomponente k_{\parallel} des Wellenvektors (Gl. 1.38) aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen der Ablesegenauigkeit für das Maximum und der Ablesegenauigkeit und Akzeptanz des Winkels. Die durchgezogene Linie zeigt die erwartete Dispersion für einen Zustand der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = -10m_e$ mit einem Fehler von ± 3 (gestrichelte Linien). In [Fed02] dispergiert der Zustand für große k_{\parallel} stärker, etwa entsprechend $m_{\text{eff}} = 5m_e$. Der dort angegebene Wert von $m_{\text{eff}} = 1.21m_e$ widerspricht den in dieser Arbeit und in [Fed02] gezeigten Spektren. Die Dispersion ist nicht parabolisch, in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes verläuft sie deutlich flacher. Zusätzlich führt der Rashba-Effekt zu einer Änderung der Bindungsenergie abhängig von der relativen Ausrichtung des Wellenvektors des Elektrons und der Magnetisierung. Bei $k_{\parallel} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Änderung etwa $\pm 10 \text{ meV}$ [Kru05]. In der vorliegenden Arbeit ist die Richtung der Magnetisierung unbekannt, weshalb die Richtung des Rashba-Effektes nicht angegeben werden kann.

Theoretische Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie [Wu91, Kur02] zeigen neben der schwachen Dispersion auch eine starke Lokalisierung senkrecht zur Oberfläche, wobei 70% der Ladungsdichte in der ersten Atomlage und im Vakuum lokalisiert sind. Der Oberflächenzustand wird als d_{z^2} -Zustand identifiziert (z -Achse senkrecht zur Oberfläche), die Wellenfunktion hat also je eine ausgeprägte Keule der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung Vakuum und in Richtung Volumen, wobei ein Großteil der Ladungsdichte vor der Oberfläche liegt.

5.2 Präparation der Gadolinium-Filme

Die Gd(0001)-Filme wurden epitaktisch auf einem Wolfram-Kristall W(110) gewachsen², weil Gadolinium Wolfram sehr gut benetzt und die beiden Metalle nicht legieren [Pan88].

Wolfram-Substrat

Der Wolfram-Kristall wurde von Herrn Becker im Zentralen Materiallabor des Fachbereiches mittels Funkenerosion aus einem Wolfram-Einkristall auf eine runde Form mit Durchmesser 9 mm und Dicke 3.2 mm geschnitten. Die (110)-Richtung wurde mit Röntgenbeugung auf $\pm 1^\circ$ genau eingestellt und die Oberfläche mit Diamant-Paste auf etwa $0.5 \mu\text{m}$ Rauigkeit poliert.

Die Hauptverunreinigung im Wolfram-Substrat ist Kohlenstoff. Dieser kann durch mehrstündiges Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden [Bec61]. Verbleibender Sauerstoff kann durch kurzes Hochheizen auf $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ entfernt werden. Der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt an der Oberfläche ist anschließend kleiner als die Empfindlichkeit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (ca. 1%), vgl. Abb. 5.6. Aufnahmen der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) zeigen scharfe Beugungsmuster mit geringem Untergrund, siehe Abb. 5.7.

²Die Fehlanpassung der Gitterkonstanten zwischen W(110) und Gd(0001) beträgt -4.4% , d. h. das Gd-Gitter wird um diesen Betrag komprimiert, doch ab etwa der 5. Atomlage wächst Gd mit seiner eigenen Gitterkonstanten [Ste92].

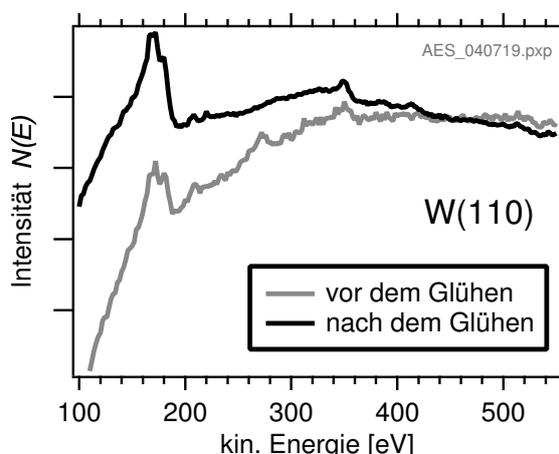


Abbildung 5.6: Auger-Elektronen-Spektren des W(110)-Substrats bei einer Primärenergie von 3.0 kV und einem Strahlstrom von 20 μA . Durch Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre lässt sich der Kohlenstoff-Gehalt (Maximum bei 273 eV) reduzieren. Alle anderen Maxima sind dem Wolfram zuzuordnen.

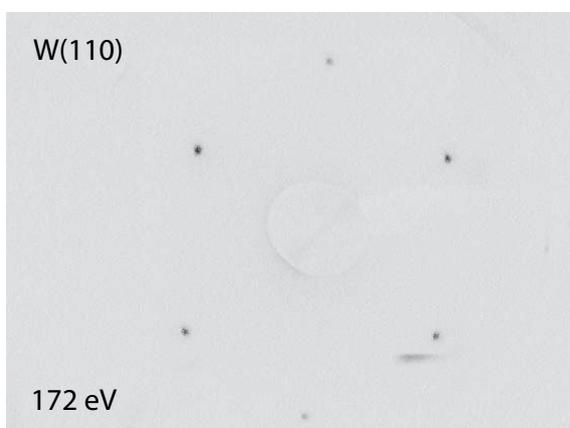


Abbildung 5.7: Elektronen-Beugungsmuster (LEED) des W(110)-Substrats bei einer Primärenergie von 172 eV.

Der neue Kristall musste zunächst etwa 15 Stunden in Sauerstoff geglüht werden, bevor der Kohlenstoff-Gehalt unter der AES-Empfindlichkeit lag. Anschließend musste der Wolfram-Kristall nur etwa 1 mal pro Woche für ein bis zwei Stunden in Sauerstoff geglüht werden. Normalerweise wurde ein Gd-Film über Nacht belassen und erst am nächsten Tag durch Hochheizen auf 2100 K entfernt, so dass die Wolfram-Oberfläche nicht dem Restgas der UHV-Kammer ausgesetzt war.

Gadolinium

Für die Gadolinium-Filme wurden als Rohmaterial Gd-Brocken der Firma ChemPur, Karlsruhe mit einer Reinheit von 99.99% verwendet. Die Filme wurden mit einem wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (Omikron EFM3) aus einem zuvor ausgegastem Molybdän-Tiegel heraus aufgedampft. Im Verdampfer wird ein Emissionsstrom von 40 mA mit einer Hochspannung von 1.1 kV auf das Material beschleunigt. Das für Elektronenstrahlverdampfer typische Problem des Ionenbeschusses der Probe wurde vermieden, indem die Austrittsblende (Flux Monitor) des Verdampfers auf eine Hochspannung von etwa +1 kV gelegt wurde. Der genaue Wert wurde durch Minimieren des durch diese Elektrode

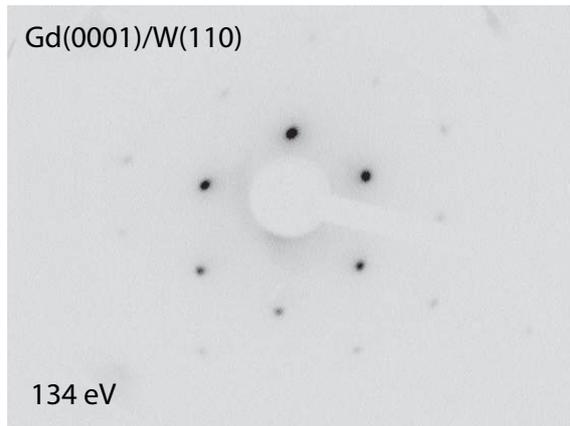


Abbildung 5.8: Elektronen-Beugungsmuster (LEED) eines 9 nm dicken Gd(0001)/W(110) Filmes bei einer Primärenergie von 134 eV. Der Film wurde 2 min bei 750 K ausgeheilt. Zu sehen sind intensive Reflexe 1. Ordnung sowie schwach die Reflexe 2. Ordnung. Die ungleichmäßige Intensität der Reflexe ist auf Streufelder in der Apparatur zurückzuführen.

fließenden Stromes unter $1 \mu\text{A}$ eingestellt. Bei dieser Einstellung sank auch der Kammerdruck von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar auf unter $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, was auf ein Absinken des Partialdrucks³ von CO und H₂ zurückzuführen war. Nach Neubestückung des Verdampfers wurde das Gd zunächst geschmolzen und ausgegast, wobei hauptsächlich CO und H₂ freigesetzt wurden⁴.

Das Aufdampfen erfolgte mit einer Rate von 0.6 bis 1.5 Å/min bei einer Proben­temperatur von 320 K. Die Aufdampf­rate wurde mit einer Quarzwaage vor und nach dem Aufdampfen überprüft. Während des Aufdampfens wurde die Quarzwaage so hinter die Probe positioniert, dass sie noch teilweise von Atomstrahl getroffen wurde. Auf diese Weise konnte eine (relative) Änderung der Aufdampf­rate während der ca. 1.5 h langen Prozedur durch Anpassen der Aufdampfzeit kompensiert werden.

Nach [Asp94] wachsen Gd-Filme lagenweise, jedoch zunächst mit Defekten, Versetzungen und Verspannungen, was sich durch ein diffuses hexagonales Beugungsmuster im LEED äußert. Durch Ausheilen können diese Verspannungen gelöst werden. Die Ausheiltemperatur ist abhängig von der Filmdicke und beträgt für 10 nm (entsprechend 34 Monolagen (ML), $1 \text{ ML} \hat{=} c/2 = 2.89 \text{ \AA}$) dicke Filme ca. 750 K. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt Insel-Bildung.

Die Filme wurden gemäß [Asp94] nach dem Aufdampfen bei einer Temperatur von 720 K ausgeheilt. Bei dieser Temperatur wurden die schmalsten und höchsten Maxima des Oberflächenzustands beobachtet. Gleichzeitig waren statt der zunächst diffusen, scharfe Beugungsmuster im LEED zu beobachten, siehe Abb. 5.8.

In situ Messungen des magneto-optischen Kerr Effekts (MOKE) in longitudinaler Geometrie (Magnetisierung in der Einfallsebene und in der Filmebene) zeigen nahezu rechteckige Hysteresekurven, wie man sie für eindomänige ferromagnetische Filme erwartet. Unterhalb der Curie-Temperatur kann man für dünne Gd-Filme ($d > 9 \text{ ML}$) eine spontane, eindomänige Magnetisierung in der Film-Ebene erwarten [Far98]. Für die Photoemissionsmessungen wurden die Filme nicht explizit mit einem Magneten magnetisiert, da für

³gemessen mit einem Massenspektrometer

⁴Ähnliche Verunreinigungen sind auch in kommerziellen Proben gefunden worden [Dan98].

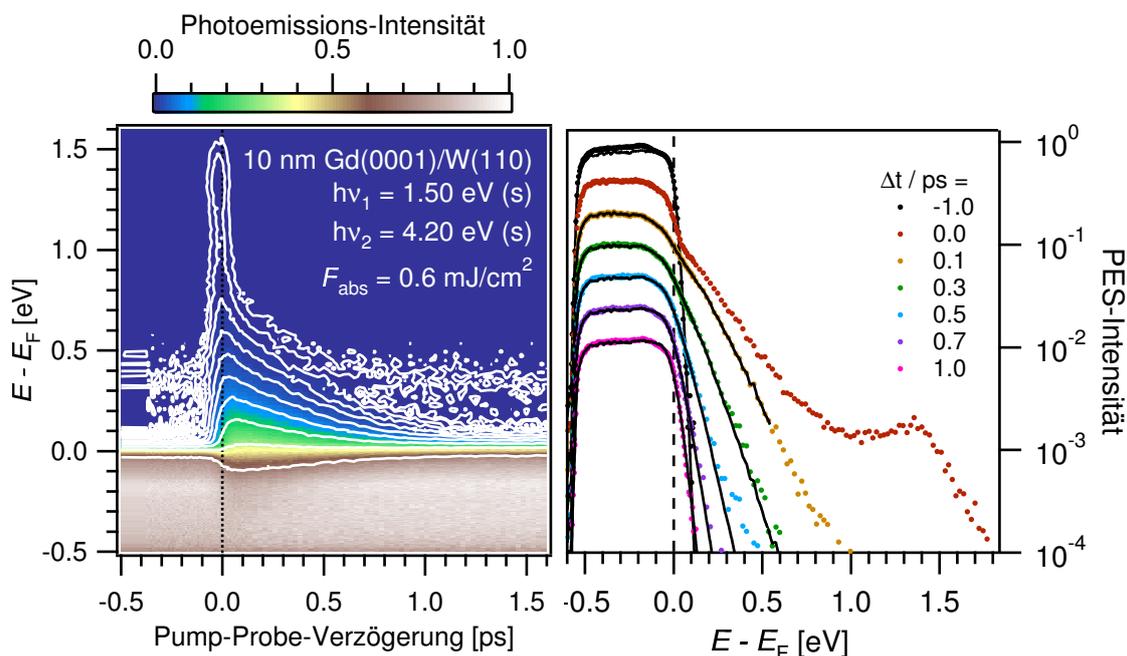


Abbildung 5.9: Links: Datensatz zur zeitaufgelösten Photoemission (in Falschfarbendarstellung analog zu Abb. 2.15) eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Films. Die Intensität I ist auf 1 bei der maximalen Intensität unterhalb E_F normiert. Höhenlinien in Schritten von Faktor 2, die erste Höhenlinie liegt bei $I = 0.0013$. Rechts: Photoelektronenspektren für verschiedene Pump-Probe Verzögerungszeiten, extrahiert aus den Daten links (vertikal verschoben).

die vorliegenden Messungen die Domänenstruktur und die Richtung der Magnetisierung keine Rolle spielt.

5.3 Elektronendynamik in einem optisch dünnen Gd-Film

Zur Vorbereitung der Untersuchung der *Magnetisierungsdynamik* in dünnen Gd-Filmen ($d = 10 \text{ nm}$) wird in diesem Abschnitt zunächst die *Elektronendynamik* in solchen Filmen mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Die Messungen sind analog zu den in Abschn. 4.6 gemacht worden. Da bei diesen Filmen die Dicke kleiner ist als die optische Eindringtiefe der Pump-Strahlung ($\delta \approx 25 \text{ nm}$), muss die Mehrfachreflektion des Pumplichts an den Grenzflächen des Filmes berücksichtigt werden, um das Anregungsprofil korrekt zu beschreiben.

Abbildung 5.9 zeigt eine Messung mit der zeitaufgelösten Photoemission an einem 10 nm dicken Gadolinium-Film bei einer Temperatur von 118 K. Die Pump-Photonenenergie ist $h\nu_1 = 1.5 \text{ eV}$ und die Probe-Photonenenergie $h\nu_2 = 4.2 \text{ eV}$. Beide Strahlen sind s-polarisiert, um die Photoemission aus Oberflächen- und Bildladungszuständen zu unterdrücken und die Datenanalyse zu vereinfachen. Zum Zeitpunkt der Messung war die Frequenzvervierfachung auf 6 eV noch nicht aufgebaut, so dass mit $h\nu_2 = 4.2 \text{ eV}$ gearbeitet

wurde. Diese Photonenenergie hat den Vorteil, dass ein besserer Polarisationsgrad erreicht werden kann, weil entsprechende Polarisatoren zur Verfügung stehen, und somit das Signal des Oberflächenzustands noch besser unterdrückt werden kann. Im linken Teil von Abb. 5.9 ist die Photoelektronen-Intensität in Falschfarben-Darstellung gezeigt (normiert auf einen Wert von 1 bei $E - E_F = -0.3$ eV). Der Untergrund durch 3- und 4-Photonen Prozesse des Pump-Pulses ist bereits subtrahiert. Qualitativ ergibt sich das gleiche Bild, wie beim optisch dicken Film. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Anregung im Elektronensystem etwas schneller als beim dicken Film relaxiert (1 ps statt 2 ps). Dies ist auf die große Wärmeleitfähigkeit des Wolfram-Substrats im Vergleich zu Gadolinium zurückzuführen.

Im rechten Teil der Abbildung sind die Photoelektronenspektren bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten halblogarithmisch dargestellt. Man sieht sofort, dass die Elektronen sehr schnell thermalisieren, d. h. eine Fermi-Dirac-Verteilung annehmen. Bei $\Delta t = 0$ ps ist noch ein Knick bei $E = E_F$ im Spektrum zu sehen, der bei 0.1 ps bereits verschwunden ist. Ansonsten gilt qualitativ das in Abschn. 4.6 zum dicken Film Gesagte.

Abbildung 5.10 zeigt eine ähnliche Messung für eine um den Faktor 2 geringere Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.25$ mJ/cm². Der Knick bei 0 ps ist hier deutlicher zu sehen, da die Anregungsdichte kleiner ist. Nach etwa 0.1 ps hat die Zahl der hoch angeregten Elektronen abgenommen, während die Zahl der niedrig angeregten Elektronen und Löcher $|E - E_F| < 0.3$ eV zugenommen hat. Der Grund sind e-e-Streuprozesse, wie sie in Abb. 1.3 gezeigt sind. Die Verteilungsfunktion nach 0.1 ps entspricht bereits einer Fermi-Dirac-Verteilung, d. h. das Elektronengas ist thermalisiert. Ab 0.1 ps nimmt die Zahl der Elektronen für alle $E > E_F$ ab und für alle $E < E_F$ zu.

5.3.1 Transiente Energie im Elektronensystem

Aus den Photoelektronenspektren kann nach Gl. 2.19 die transiente Energiedichte im Elektronensystem an der Oberfläche extrahiert werden. Die benutzten Parameter sind $E_1 = E_F - 0.2$ eV, $D(E_1) = 1.7$ eV⁻¹Atom⁻¹ [Har74], Photoelektronen-Austrittstiefe $\lambda_{\text{PES}} = 0.5$ nm. Wie in Kapitel 4 wurde als untere Integrationsgrenze das Fermi-Niveau gewählt und die Löcher durch einen Faktor 2 berücksichtigt. Die Transienten sind für drei verschiedene Pump-Fluenzen in Abb. 5.11 als Symbole (○, □, △) eingezeichnet. In allen Fällen sieht man einen schnellen Anstieg der Energiedichte innerhalb der Pulsdauer, wie man es für optische Absorption durch die Elektronen erwartet. Die Relaxation der Energie durch Transfer an das Gitter und Transport aus dem Detektionsvolumen erfolgt innerhalb 1 ps. Innerhalb der ersten 0.5 ps fällt die Energiedichte im Elektronensystem nahezu exponentiell. Die Zeitkonstanten sind in der Reihenfolge steigender Fluenz 220, 320 und 340 ± 20 fs für den anfänglichen Abfall (im Intervall 0.1...0.4 ps). Zieht man das größere Intervall 0.1...2 ps in Betracht, so sind die entsprechenden Zeitkonstanten 190, 280 und 290 fs.

Ebenfalls eingezeichnet sind mit dem 2TM berechnete Transienten als durchgezogene Linien. Diese Simulationsrechnung wird im folgenden Abschnitt besprochen.

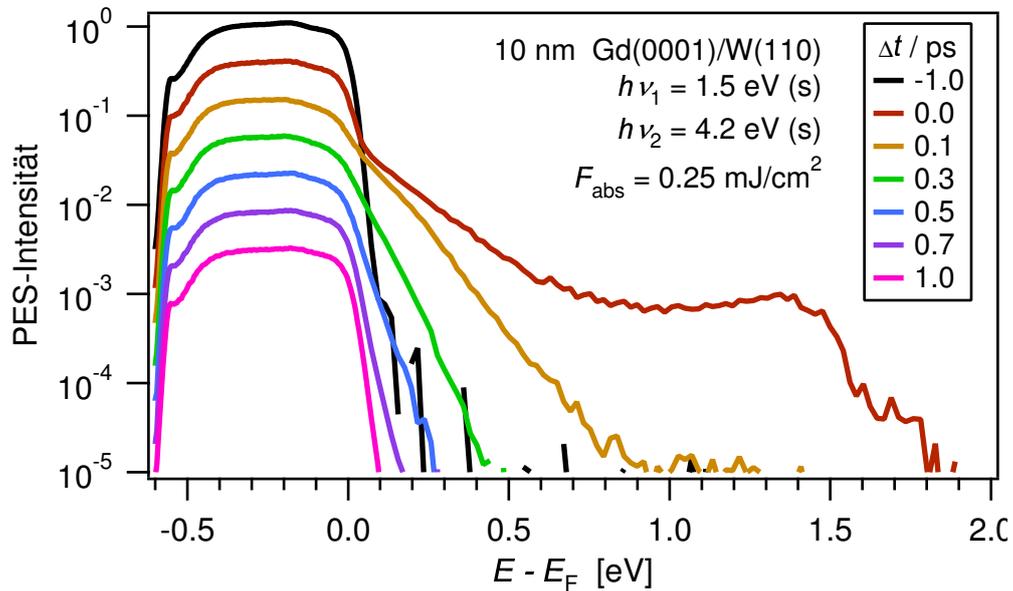


Abbildung 5.10: Photoelektronenspektren der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Die Messung unterscheidet sich von der in Abb. 5.9 durch die kleinere Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.25 \text{ mJ/cm}^2$. Spektren vertikal verschoben.

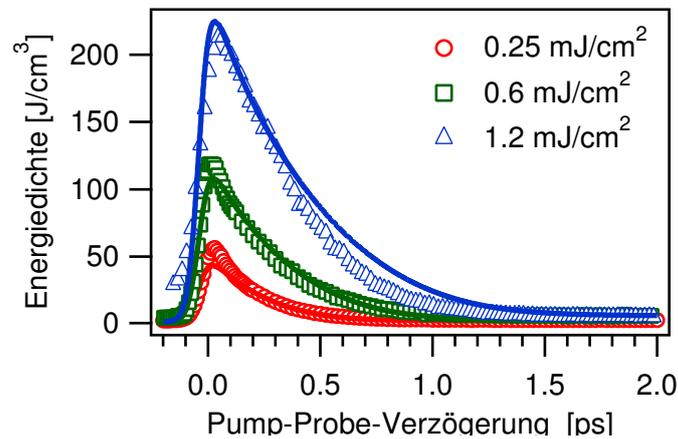


Abbildung 5.11: Transiente Energie im Elektronensystem der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche für verschiedene Pump-Fluenzen, extrahiert aus Messungen mit zeitaufgelöster Photoemission (Symbole) mit $h\nu_1 = 1.5 \text{ eV (s-pol.)}$, $h\nu_2 = 4.2 \text{ eV (s-pol.)}$. Die durchgezogenen Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM.

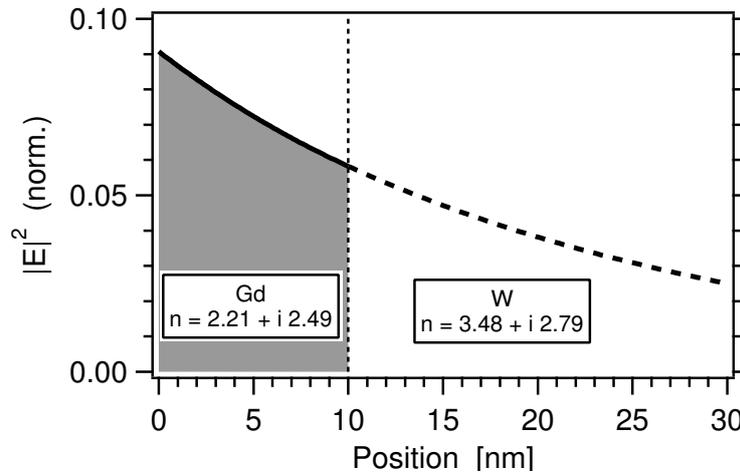


Abbildung 5.12: Absorptionsprofil eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110) Films für eine s-polarisierte ebene Welle mit Vakuum-Wellenlänge $\lambda_0 = 840$ nm unter einem Einfallswinkel von 45° . Gezeigt ist das Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke, wobei die Feldstärke des einfallenden Strahls im Vakuum auf 1 normiert ist. Die Brechungsindizes entstammen [Pal98, Wea81].

5.3.2 Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell

Die transiente Energie im Elektronen- und Gitter-Subsystem nach optischer Anregung von Gd wurde mit dem 2TM aus Abschn. 1.4 berechnet. Die Parameter hierfür können der Tabelle 1.1 auf Seite 24 entnommen werden. Bei optisch dünnen Filmen ergeben sich bei der Simulationsrechnung Komplikationen durch das Substrat und die Grenzfläche. Der Grund ist die unbekannte Wärmeankopplung zwischen dem Gd-Film und dem Wolfram-Substrat. Ein abrupter Übergang der Materialeigenschaften an der Grenzfläche führt zudem zu numerischen Problemen in den Simulationsrechnungen. Die Wärmeleitfähigkeit von Wolfram ist etwa um einen Faktor 15 größer als die von Gadolinium [Stö94]. Es ist daher zu erwarten, dass die simulierten Energietransienten einen effizienteren Energietransport weg von der Oberfläche zeigen als die Messungen. Die spezifische Wärmekapazität pro Volumen ist für Wolfram ca. 30% größer als bei Gd. Das begünstigt einen verstärkten Energietransfer an das Gitter des Substrats. Eine Simulation eines freistehenden Gd-Filmes (nicht gezeigt) kommt umgekehrt zu einem viel zu geringen Abfall der transienten Energie, als tatsächlich beobachtet wird.

Die optischen Eigenschaften eines optisch dünnen Films unterscheiden sich, aufgrund der Vielfachreflektionen an den Grenzflächen, von denen eines Kristalls. Der Verlauf des elektrischen Feldes für die Pump-Strahlung wurde mit Hilfe der Airy-Formeln für einen 10 nm dicken Gd-Film auf Wolfram berechnet [Yeh88]. Das Intensitätsprofil ist in Abb. 5.12 für s-polarisierte Strahlung mit einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 840$ nm unter einem Einfallswinkel von 45° gezeigt. Leider ist der komplexe Brechungsindex $n = n' + in''$ von Gadolinium nicht gut bekannt (s. Diskussion auf S. 106).

Da Wolfram einen größeren Brechungsindex als Gadolinium hat, wird das Pump-Licht an der inneren Grenzfläche teilweise reflektiert und interferiert destruktiv mit der einfallenden

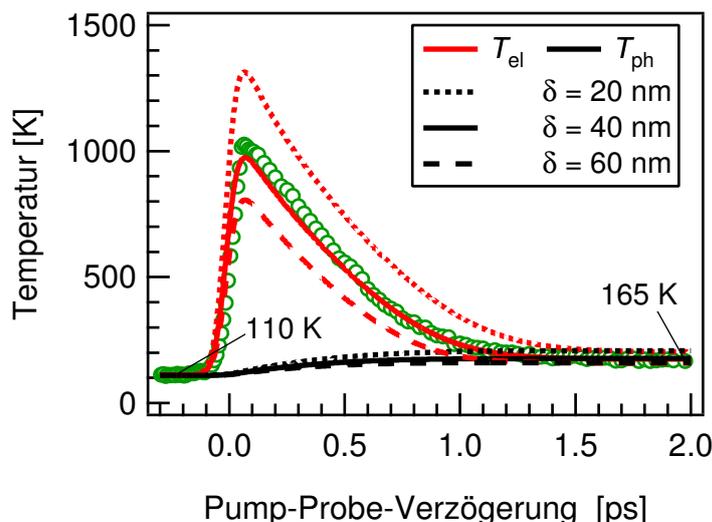


Abbildung 5.13: Transiente Temperatur im 10 nm Gd(0001)/W(110)-Film für eine Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.4 \text{ mJ/cm}^2$. Elektronentemperatur extrahiert aus Photoemissionsdaten (\circ) durch Anpassen einer Modellfunktion nach Gl. 2.13. Simulation (Linien) der Elektronen- und Gittertemperatur mit dem 2TM für verschiedene optische Eindringtiefen δ der Pump-Strahlung.

Welle. Infolgedessen ist die Reflektivität des Films ($R_S = 0.63$) größer als die eines Kristalls ($R_S = 0.32$) unter sonst gleichen Bedingungen. Dieser Wert stimmt gut mit der gemessenen Reflektivität von $R_S = 0.64 \pm 0.02$ überein. Das berechnete Intensitätsprofil lässt sich recht gut mit einer exponentiell abfallenden Funktion mit einer Abklinglänge von $\delta = 22 \text{ nm}$ beschreiben.

Diese Werte können experimentellen Daten der zeitaufgelösten Photoemission gegenübergestellt werden. Abbildung 5.13 zeigt die transiente Elektronentemperatur in einem 10 nm Gd(0001)/W(110)-Film, ermittelt aus der Fermi-Kante einer TR-PES Messung (\circ), zusammen mit drei 2TM Simulationsrechnungen mit jeweils verschiedener optischer Eindringtiefe δ (jeweils Elektronen- und Gitter-Temperatur).

Die beste Übereinstimmung der Simulationsrechnung lässt sich mit einer optischen Eindringtiefe von $\delta = 40 \text{ nm}$ erreichen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der großen Wärmeleitfähigkeit des Wolfram-Substrats, die für einen sehr effizienten Wärmetransport in die Tiefe verantwortlich ist. Da die 2TM-Simulation das Substrat nicht berücksichtigt, muss dieser Beitrag durch eine größere effektive Eindringtiefe kompensiert werden.

Mit diesem Wert und den Parametern in Abschn. 4.6.1 und Tab. 1.1 auf Seite 24 wurde die transiente Energiedichte für die drei Messungen in Abb. 5.11 mit dem 2TM berechnet (Linien). Angesichts der gemachten Näherungen ist die Übereinstimmung mit der Messung sehr gut.

Die in diesem Abschnitt erzielten Erkenntnisse über die Elektronendynamik in optisch dünnen Gd-Filmen dienen im nachfolgenden Abschnitt, der sich auf die Magnetisierungsdynamik konzentriert, als Ausgangspunkt. Dort wird auf dem Untergrund optisch angeregter Elektronen die Dynamik des Oberflächenzustands untersucht.

5.4 Magnetisierungsdynamik

In diesem Abschnitt soll die Magnetisierungsdynamik in Gd untersucht werden. Es handelt sich um die erste Messung mit zeitaufgelöster Photoemission im Femtosekundenbereich. Das Ziel ist, die elementaren Mechanismen zu identifizieren, die nach einer optischen Anregung eines Ferromagneten zum Verlust der Magnetisierung führen.

Das Hauptinstrument ist die Untersuchung des austauschufgespaltenen Oberflächenzustands der Gd(0001)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Photoemission. Eine Analyse der Linibreite erlaubt Rückschlüsse auf die dominierenden Streuprozesse. Zur Ergänzung werden magneto-optische Messungen mit SHG herangezogen. Die Kombination beider Methoden erlaubt sowohl die Messung der Austauschufspaltung (Photoemission) als auch der Spin-Polarisation (SHG) am gleichen System unter vergleichbaren Bedingungen.

5.4.1 Einführung und Stand der Forschung

Im Abschnitt 1.3 wurden zwei wichtige Modelle für ferromagnetische Festkörper vorgestellt, die jeweils einen Extremfall darstellen. Das Stoner-Modell beschreibt einen Festkörper mit delokalisierten magnetischen Momenten, d. h. sog. *itinerante* Ferromagneten, bei denen der Magnetismus durch die Leitungsbandelektronen generiert wird. Das Spin-Mixing-Modell dagegen beschreibt Festkörper mit lokalisierten magnetischen Momenten.

Obwohl der Magnetismus in Gd zu 90% von den stark lokalisierten 4f-Momenten getragen wird, gibt es Indizien für ein Stoner-Verhalten. Der Grund hierfür sind die Leitungsbandelektronen, die für den metallischen Charakter verantwortlich sind und daher delokalisiert sind. Folglich gab es in der Vergangenheit Autoren die Beweise für [Wes96, Wes97] oder gegen [Mai02] ein Stoner-Verhalten von Gd gefunden hatten.

Tatsächlich liegt eine Mischung von Stoner- und Spin-Mixing-Verhalten vor. In einem solchen Fall wird die Aufspaltung in der Quasiteilchen-Zustandsdichte der Elektronen (vgl. Abb. 1.6) mit zunehmender Temperatur kleiner. Sie muss jedoch nicht bei der Curie-Temperatur verschwinden. Für Gadolinium wird tatsächlich, abhängig vom Wellenvektor und Energie, ein breites Spektrum von Mischformen vorhergesagt [Rex99]. Mit spinaufgelöster Photoemission wurde für die besetzten Δ_2 -Bänder am Γ -Punkt ein Spin-Mixing-Verhalten mit gleichzeitigem Stoner-Kollaps der Austauschufspaltung beobachtet [Mai02]. Ein Spin-Mixing-Verhalten wurde ebenfalls für den besetzten Gd(0001)-Oberflächenzustand beobachtet [Fed02, Mai02], wobei die Austauschufspaltung bei der Curie-Temperatur nicht verschwindet, sondern 0.4 eV beträgt [Wes96, Bod98].

Bei zeitaufgelösten Untersuchungen der Magnetisierungsdynamik in Ferromagneten zählt Gd zu den sehr früh untersuchten Systemen. Vaterlaus *et al.* [Vat91, Vat92] haben mit zeitaufgelöster Photoemission die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu $T_{\text{SL}} = 100 \pm 80$ ps bestimmt. Der große Fehler kommt zustande, weil die Autoren Pikosekunden-Pumpimpulse aber nur Nanosekunden-Probepulse verwendet hatten, was sicherlich ein Hauptkritikpunkt an dieser früheren Arbeit ist.

1996 konnten Beaupaire *et al.* [Bea96] als erste mit zeitaufgelöstem MOKE von Nickel-Filmen zeigen, dass der Magnetismus nach einer optischen Anregung auf fs-Zeitskala einbricht.

Messungen von Scholl *et al.* [Sch97] mit spin- und zeitaufgelöster Photoemission von Ni-Filmen zeigten gleichfalls einen Einbruch der Spin-Polarisation auf Sub-Pikosekunden-Zeitskala.

Hohlfeld *et al.* [Hoh97a] beobachteten mit SHG einen Einbruch der Magnetisierung innerhalb 50 fs. Die Autoren fanden, dass sobald das Elektronensystem nach der optischen Anregung thermalisiert ist, die Magnetisierung der klassischen Kurve (Gl. 1.13) entsprechend der Elektronentemperatur folgt $M(\Delta t) = M(T_{\text{el}}(\Delta t))$, vor der Thermalisierung von dieser aber abweicht.

Für die rein optischen Methoden (MOKE, SHG) stellt es ein Problem dar, dass sie nicht direkt die Magnetisierung oder die Spin-Polarisation messen. Neben magneto-induzierten Effekten können auch rein optische Effekte, bedingt durch die starke Anregung der Probe, zum Signal beitragen. In der Tat fanden Koopmans *et al.* [Koo00], dass für Ni-Filme mit MOKE die ersten 0.5 – 1 ps durch solche „optischen Artefakte“ dominiert werden. Mikroskopisch soll dafür das dichroische „Ausbleichen“ des optischen Übergangs durch die starke elektronische Umbesetzung verantwortlich sein. Kampfath [Kam02] entwickelte anhand sehr allgemeingültiger Überlegungen eine Methode diese Artefakte experimentell zu identifizieren.

Nach diesen Arbeiten war es somit wieder eine offene Frage, ob der Magnetismus auf einer Femtosekunden-Zeitskala einbricht oder ob optische Artefakte einen solchen Einbruch vortäuschen.

Kürzlich sind zwei Arbeiten von Bigot *et al.* erschienen, die gezeigt haben, dass magneto-optische Methoden die Spin-Dynamik eines Ferromagneten messen, sobald die Elektronen thermalisiert sind [Gui02, Big04].

Ein fundamentales Problem ist auch, dass es bis dato nicht gelungen war, einen mikroskopischen Mechanismus zu identifizieren, der den Einbruch der Magnetisierung verursacht. Der optische Pump-Puls regt zwar die Elektronen an, kann aber wegen der Drehimpulserhaltung nicht direkt deren Spin umkehren. Da bei einer Ummagnetisierung der Drehimpuls letztendlich vom Kristall aufgenommen wird (Einstein-DeHaas-Effekt), muss es eine Wechselwirkung bzw. einen Streumechanismus geben, der Drehimpuls vom Elektronensystem an das Gitter transferiert. Die Spin-Bahn-Kopplung ist hierfür zwar prinzipiell geeignet, ist aber üblicherweise zu klein und damit zu langsam, um die beobachteten Effekte zu erklären [Zha00].

Um die beiden zentralen Fragen „Wie schnell bricht die Magnetisierung nach intensiver optischer Anregung ein?“ und „Welche mikroskopischen Prozesse sind dafür verantwortlich?“ zu beantworten, wurde in dieser Arbeit die zeitaufgelöste Photoemission verwendet. Auch ohne Spin-Auflösung erlaubt sie es, durch Beobachtung der Änderung der Bandstruktur, Zeitskalen und Elementarprozesse zu identifizieren. Als spektroskopische Signatur wurde der Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche ausgewählt, da er sich besonders genau

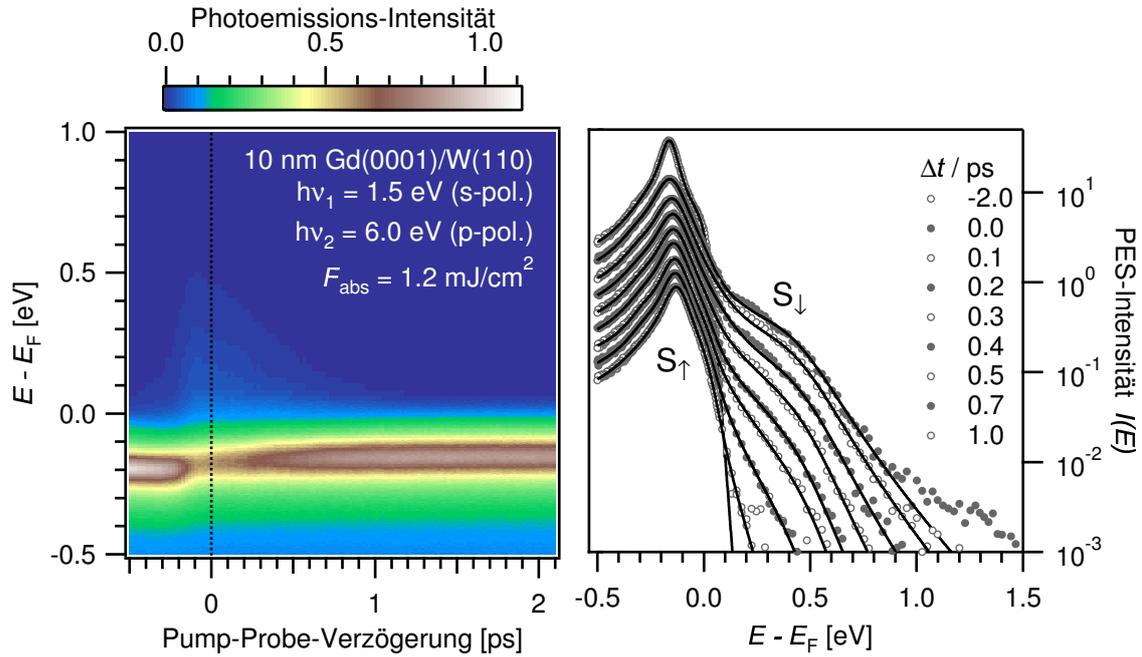


Abbildung 5.14: Links: Falschfarbendarstellung der Photoemissions-Intensität gegen Energie und Pump-Probe-Verzögerung für einen Gd(0001)/W(110)-Film. Rechts: Photoelektronenspektren (\circ , \bullet) für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Die durchgezogenen Linien sind Modellfunktionen, s. Text und Abb. 5.16. Spektren der Klarheit halber vertikal verschoben.

vermessen lässt. Die fehlende Spin-Auflösung wird durch begleitende Messungen mit SHG kompensiert, die im Rahmen der Doktorarbeit von I. Radu durchgeführt wurden.

5.4.2 Ergebnisse

Die Vermessung des austauschtaufgespaltenen Oberflächenzustandes von Gd(0001) mit zeitaufgelöster Photoemission bei $T = 120 \text{ K} < T_C$ erlaubt es, die Elementarprozesse nach optischer Anregung zu studieren. Hierzu wird ein p-polarisierter Probe-Strahl verwendet, da für s-polarisiertes Licht die Dipol-Auswahlregel die Photoemission aus einem Oberflächenzustand in einen freien Elektronen-Zustand verbietet [Wol99]. Die Photonenenergie des Probe-Strahls ist $h\nu_1 = 6.0 \text{ eV}$, da hierfür das Photoemissions-Matrixelement für den Oberflächenzustand am günstigsten ist. Für kleinere Photonenenergien ist das Volumensignal bzw. der Untergrund der (inelastisch) gestreuten Elektronen größer. Der Pump-Strahl hat eine Photonenenergie von $h\nu_2 = 1.5 \text{ eV}$ und ist s-polarisiert, um Mehrphotonen-Photoemission zu unterdrücken. Als erstes wird die Messung mit einer absorbierten Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.6 \text{ mJ/cm}^2$ diskutiert.

Abbildung 5.14 zeigt links die Photoemissions-Intensität in Falschfarbendarstellung aufgetragen gegen die Pump-Probe-Verzögerungszeit und die Energie bezogen auf das Fermi-Niveau. Die Majoritätskomponente des Oberflächenzustands ist als horizontales Band ho-

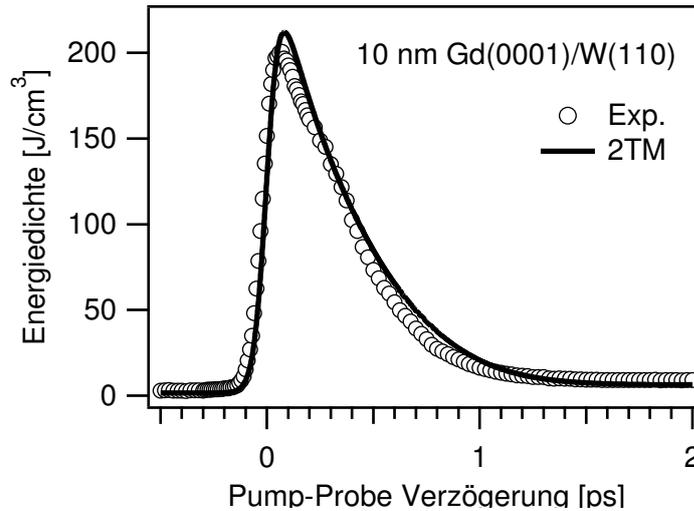


Abbildung 5.15: Transiente Energie im Elektronensystem der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche extrahiert nach Gl. 2.19 aus der Messung in Abb. 5.14 und Simulationsrechnung mit dem 2TM (Linie).

her Intensität bei $E - E_F \approx -0.2$ eV zu sehen. Bereits in dieser Darstellung ist der durch den intensiven Pump-Puls verursachte Einbruch in der Besetzung des Oberflächenzustands S_\uparrow und die anschließende Reduktion seiner Bindungsenergie zu sehen.

Eine Auswahl von Photoelektronenspektren zu verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten ist im rechten Teil der Abbildung mit logarithmischer Intensitätsskala zu sehen. Das Spektrum für $\Delta t = -2$ ps zeigt die ungedpumpte Probe. Man sieht ein intensives Maximum bei $E - E_F = -0.18$ eV, die Majoritätskomponente S_\uparrow des Oberflächenzustands (vgl. Abb. 5.3). Am Zeitnullpunkt bricht die Intensität von S_\uparrow ein, und ein Ausläufer heißer Elektronen erstreckt sich bis 1.5 eV oberhalb E_F .

Diesen heißen Elektronen ist eine Schulter bei $E - E_F \approx 0.4$ eV überlagert, die der Minoritätskomponente S_\downarrow des Oberflächenzustands zugeordnet wird. Für einen Oberflächenzustand erwartet man, dass er mit dem s-polarisiertem Probe-Strahl nicht beobachtet wird [Wol99]. In der Tat zeigt ein Vergleich mit Abb. 5.9, dass die Schulter bei $E - E_F \approx 0.4$ eV dort nicht zu sehen ist. Der unbesetzte Charakter dieses Zustands konnte durch eine 2PPE-Messung mit Variation der Photonenenergie im Bereich 1.8...2.3 eV verifiziert werden (Abb. 5.4).

Abbildung 5.15 zeigt die transiente Energiedichte im Elektronensystem der obersten 5 Å des Gd-Films. Sie wurde analog zu Abschn. 5.3.1 aus der Messung in Abb. 5.14 nach Gl. 2.19 extrahiert. Die intensive Anregung der Oberfläche wird durch den Anstieg der Energiedichte von 3 J/cm^3 auf 200 J/cm^3 , also fast um den Faktor 100, verdeutlicht.

Um die Dynamik des Oberflächenzustands zu studieren, müssen zunächst die Beiträge von Oberfläche und Volumen getrennt werden. Dies geschieht durch Anpassen einer Modellfunktion an die Photoelektronenspektren, wie in Abb. 5.16 am Beispiel des Spektrums bei $\Delta t = 325$ fs illustriert (\circ). Die Modellfunktion (durchgezogene Linie) ist nach Gl. 2.13 ein Produkt aus Zustandsdichte $D(E)$ und Verteilungsfunktion $\tilde{f}(E)$, gefaltet mit einer Gauß-

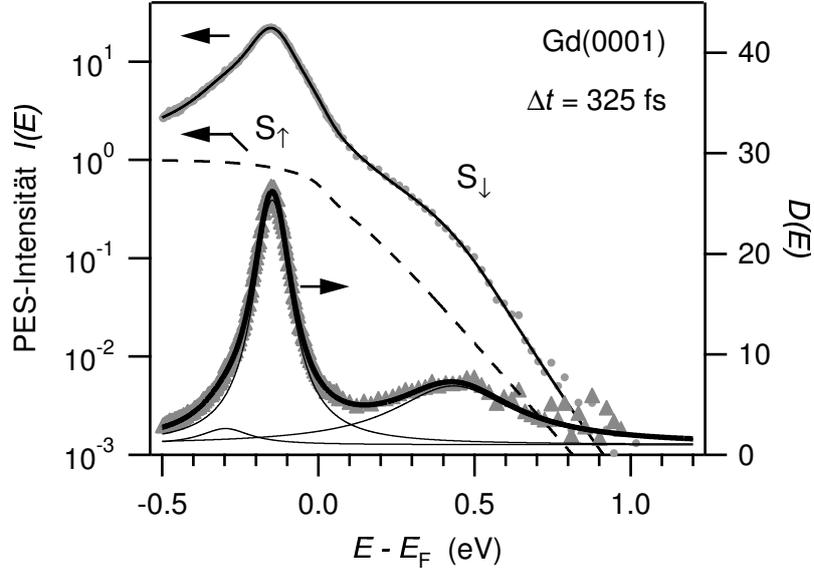


Abbildung 5.16: Anpassen einer Modellfunktion (durchgezogene Linie) an Photoelektronenspektren der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche am Beispiel eines Spektrums (\bullet) für $\Delta t = 325$ fs. Die gestrichelte Linie ist die nicht-thermische Verteilungsfunktion \tilde{f} . Dividiert man Spektrum und Modellfunktion durch diese Verteilungsfunktion, erhält man die Zustandsdichte (\blacktriangle), gezeigt im unteren Teil der Abbildung auf einer linearen Intensitätsskala rechts. Die dicke durchgezogene Linie setzt sich zusammen aus einer konstanten Zustandsdichte von 1 für die Volumenzustände und den dünnen durchgezogenen Linien, zwei Lorentz- und einer Gauß-Linie für die Oberflächen- bzw. Volumenzustände (Gl. 5.2).

Funktion \mathcal{G} für die instrumentelle Verbreiterung:

$$I(E) = [D(E)\tilde{f}(E; \mu, r, T_{\text{el}}, T_{\text{nt}})] * \mathcal{G}(E; \Delta E_{\text{exp}}). \quad (5.1)$$

Die Zustandsdichte wird aus einem konstanten Volumenbeitrag (durch Normierung auf 1 festgelegt) und zwei Lorentzlinien \mathcal{L} für die Komponenten des Oberflächenzustands S_{\uparrow} und S_{\downarrow} gebildet:

$$D(E) = \overbrace{1 + a_V \mathcal{G}(E; E_V, \Gamma_V)}^{\text{Volumen}} + \overbrace{a_{S_{\uparrow}} \mathcal{L}_{S_{\uparrow}}(E; E_{S_{\uparrow}}, \Gamma_{S_{\uparrow}}) + a_{S_{\downarrow}} \mathcal{L}_{S_{\downarrow}}(E; E_{S_{\downarrow}}, \Gamma_{S_{\downarrow}})}^{\text{Oberfläche}} \quad (5.2)$$

Die kleine Schulter bei $E - E_F \approx -0.3$ eV im Photoelektronenspektrum wird durch eine Gauß-Funktion $\mathcal{G}(E; E_V, \Gamma_V)$ berücksichtigt.⁵ Die Faktoren $a_V, a_{S_{\uparrow}}, a_{S_{\downarrow}}$ berücksichtigen die zeitabhängige Besetzung der jeweiligen Zustände. Man muss jedoch beachten, dass wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission der Oberflächenzustand im Vergleich zum Volumen überbetont wird. Unterschiedliche Matrixelemente für den Photoemissionsprozess sind in Gl. 5.1 nicht berücksichtigt und äußern sich daher als Intensitätsunterschiede in Gl. 5.2, d. h. in den Werten der Faktoren a_i .

⁵Vermutlich handelt es sich hierbei um Volumenzustände [Kur02]. Eine ähnliche Struktur wurde auch mit STS beobachtet [Reh03].

Die Verteilungsfunktion berücksichtigt die endliche Temperatur. Aufgrund der optischen Anregung liegt zunächst eine nicht-thermische Elektronenverteilung vor. Um dennoch die Zustandsdichte extrahieren zu können, wird analog zu Kapitel 4 die nicht-thermische Verteilungsfunktion \tilde{f} aus Gl. 4.1 verwendet (gestrichelte Linie in Abb. 5.16). In Gd thermalisiert das Elektronensystem allerdings viel schneller als in Ruthenium. Dies sieht man in der Abbildung an dem kaum noch wahrnehmbaren Knick in der gestrichelten Linie bei $E - E_F \approx 0.05$ eV.

Die Anpassung der Modellfunktion Gl. 5.1 an die Photoelektronenspektren wurde auf den Energiebereich $-0.5 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 0.9 \text{ eV}$ beschränkt. Die Ergebnisse sind im rechten Teil von Abb. 5.14 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Im genannten Energiebereich ist die Übereinstimmung hervorragend. Abweichungen entstehen lediglich im Bereich $E - E_F > 0.9 \text{ eV}$ und $E - E_F < -0.5 \text{ eV}$, weil die entsprechende Zustandsdichte nicht in Gl. 5.2 berücksichtigt wurde.

In Gl. 5.1 geht die experimentelle Auflösung $\Delta E_{\text{exp}} = 50 \text{ meV}$ ein, die aus der Bandbreite des Probe-Pulses (35 meV) und der Auflösung des Flugzeitspektrometers (10 meV) zusammensetzt. Der exakte Wert von ΔE_{exp} wurde selbstkonsistent ermittelt, indem an ein Photoelektronenspektrum einer ungepumpten Probe bekannter Temperatur eine Modellfunktion mit Fermi-Dirac-Verteilung angepasst wurde. Die Auflösung ΔE_{exp} wurde variiert, bis die Temperatur der Modellfunktion der gemessenen Temperatur entsprach. Der so bestimmte Wert wurde dann für die zeitaufgelösten Messungen als feste Größe in die Modellfunktion eingesetzt.

Die Zustandsdichte $D(E)$ und damit die elektronische Struktur eines Festkörpers wird aus einem Photoelektronenspektrum rekonstruiert, indem man es durch die Verteilungsfunktion dividiert [Kre98, Rhi03]. Das Ergebnis ist in Abb. 5.16 (unten) durch die Dreieck-Symbole gezeigt, die gegen die lineare Skala rechts aufgetragen sind. Deutlich sieht man die beiden Lorentzlinien des Oberflächenzustands. Die einzelnen Beiträge zur Modellfunktion der Zustandsdichte Gl. 5.2 sind als dünne durchgezogene Linien eingezeichnet. Die Ergebnisse für weitere Pump-Probe-Verzögerungszeiten sind in Abb. 5.17 gezeigt. Die Entwicklung der Minoritäts-Komponente S_{\downarrow} , insbesondere ihre Energieposition, lässt sich in dieser Abbildung besser beurteilen, als in Abb. 5.14. Eine quantitative Betrachtung der Kenngrößen der beiden Zustände S_{\uparrow} und S_{\downarrow} wird in den nachfolgenden Abschnitten gegeben. Hier soll lediglich darauf hingewiesen werden, dass die Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}} = E_{S_{\uparrow}} - E_{S_{\downarrow}}$ der beiden Komponenten des Oberflächenzustands offensichtlich keine deutliche Änderung erfährt.

Wenn man die Anpassung für alle Verzögerungszeiten durchführt, erhält man die Anpassungsparameter als eine Reihe transienter Größen, wie z. B. die Amplituden, Bindungsenergien und Linienbreiten der Oberflächenzustände S_{\uparrow} und S_{\downarrow} sowie die transiente Elektronentemperatur. Da sich aus diesen Größen Rückschlüsse auf die ablaufenden Elementarprozesse treffen lassen, sollen sie in den folgenden Abschnitten genauer besprochen werden.

Abschließend eine Bemerkung zur Verwendung der nicht-thermischen Verteilungsfunktion \tilde{f} . Nimmt man für die Verteilungsfunktion nur eine einfache Fermi-Dirac-Funktion, lassen

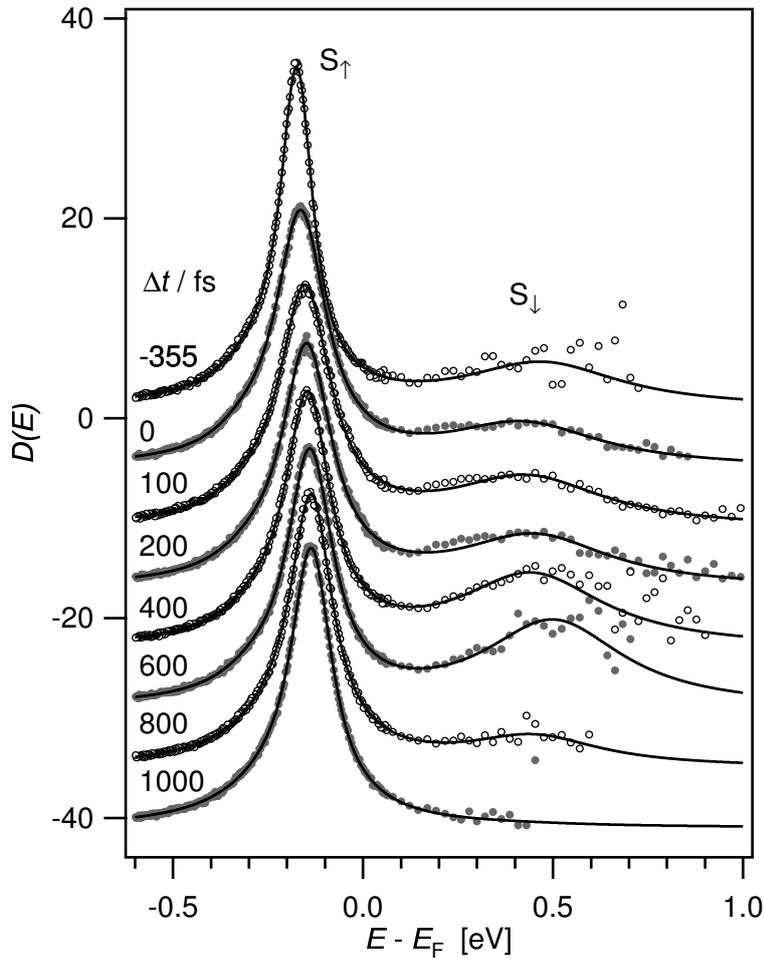


Abbildung 5.17: Photoelektronenspektren (\circ, \bullet) der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche, normiert auf die nicht-thermische Verteilungsfunktion \tilde{f} sowie die dazugehörigen Modellfunktionen (Linien). Die Kurven für $\Delta t \geq 0$ sind vertikal nach unten verschoben.

sich im Bereich $\Delta t = -100$ fs \dots 300 fs die Spektren nicht so perfekt durch die Modellfunktion beschreiben, wie es in Abb. 5.14 (rechts) der Fall ist. Wenn man anschließend durch die Fermi-Funktion dividiert, erhält man zwar auch zwei Maxima an ähnlicher Position wie in Abb. 5.17, allerdings mit zusätzlichen Artefakten um E_F herum. Die nicht-thermische Verteilungsfunktion wird im weiteren Verlauf für die Datenanalyse verwendet, weil sie diese Artefakte vermeidet und die Bindungsenergien der Oberflächenzustände nicht signifikant beeinflusst. Bei Verwendung einer thermischen Verteilungsfunktion würde beispielsweise für $\Delta t = 325$ fs eine um lediglich 25 meV höhere Austauschspaltung zwischen S_\uparrow und S_\downarrow resultieren.

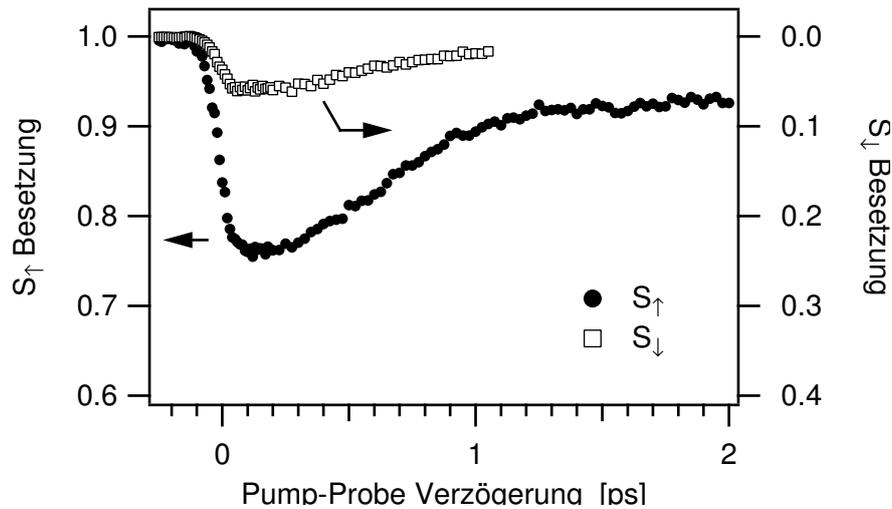


Abbildung 5.18: Transiente Besetzung der Majoritäts- (S_{\uparrow} , ●) und der Minoritäts-Komponente (S_{\downarrow} , □, rechte Achse) des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einer Anregung mit einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1.2$ mJ/cm². Die Besetzung von S_{\uparrow} ist normiert auf den Wert vor Anregung. Die Besetzung von S_{\downarrow} (rechte Achse) ist skaliert unter der Annahme, dass beide Zustände die gleiche Zustandsdichte und das gleiche Photoemissions-Matrixelement haben.

5.4.3 Besetzung und Linienbreite des Oberflächenzustandes

Abbildung 5.18 zeigt die transiente Besetzung des Oberflächenzustands S_{\uparrow} (●) und S_{\downarrow} (□) nach optischer Anregung, normiert auf den Wert vor der Anregung. Diese Transienten wurden aus der Fläche im Photoelektronenspektrum unterhalb des jeweiligen Oberflächenzustands berechnet, nachdem der Anteil des Leitungsbands (gestrichelte Linie in Abb. 5.16) subtrahiert wurde. Die Integrationsgrenzen sind -1 eV $< E - E_F < 0$ für S_{\uparrow} und $0 < E - E_F < 1$ eV für S_{\downarrow} . Die Besetzung von S_{\uparrow} oberhalb des Fermi-Niveaus und die Besetzung von S_{\downarrow} unterhalb wurden also jeweils vernachlässigt. Ein Blick auf Abb. 5.16 (unten) zeigt, dass der dadurch gemachte Fehler relativ klein ist (ca. 10% des Signals).

Die Skalierung der Besetzung für S_{\downarrow} (rechte Achse der Abb. 5.18) basiert auf der Annahme, dass bei voller Besetzung die Flächen unter den Lorentzlinien beider Zustände S_{\uparrow} , S_{\downarrow} gleich sind. Dies beinhaltet, dass beide Zustände die gleiche Zustandsdichte und das gleiche Matrixelement für die Photoemission haben. Da es sich um die Spin-Subbänder des gleichen austauschgespaltenen Zustands handelt, ist die erste Annahme sicher ziemlich gut erfüllt. Für das Matrixelement ist der Überlapp der Wellenfunktionen von S_{\uparrow} bzw. S_{\downarrow} mit dem Photoemissions-Endzustand relevant. Da die Wellenfunktionen der beiden Oberflächenzustände in etwa gleich sind [Kur02], ist auch die zweite Annahme gerechtfertigt. Daraus folgt, dass die Kurven in Abb. 5.18 zumindest näherungsweise die tatsächliche Besetzung widerspiegeln. Der Unterschied in der Besetzung ist daher durch Pump-Prozess verursacht, also durch die Matrixelemente und den Phasenraum für die entsprechenden optischen Übergänge.

Gemäß Abb. 5.18 bricht die Besetzung von S_{\uparrow} innerhalb 50 fs auf ca. 75% des Ausgangs-

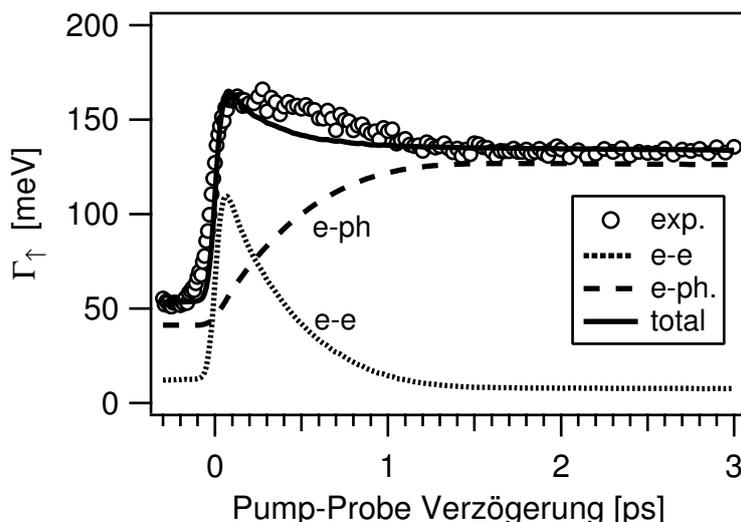


Abbildung 5.19: Transiente Linienbreite der besetzten Komponente S_{\uparrow} des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1.2$ mJ/cm² (○). Die Linienbreite kann durch Beiträge der Elektron-Elektron- (e-e, gepunktete Linie) und der Elektron-Phonon-Streuung (e-ph, gestrichelte Linie) modelliert werden. Die durchgezogene Linie ist die Summe dieser Beiträge.

wertes ein und kehrt nach etwa 1 ps auf einen neuen, kleineren Quasi-Gleichgewichtswert zurück. Gleichzeitig wird S_{\downarrow} nur zu etwa 6% populiert, also einen Faktor 4 weniger. Skaliert man die Besetzung von S_{\downarrow} um diesen Faktor 4, so liegen beide Kurven für $\Delta t \leq 400$ fs exakt übereinander.⁶ Danach fällt die Besetzung von S_{\downarrow} etwas schneller als die von S_{\uparrow} zu. Die relativ langsame Wiederkehr der S_{\uparrow} -Population (0.2 ps⁻¹) ist durch die hohe und langsam fallende Elektronentemperatur und die Nähe des Zustands zum Fermi-Niveau bedingt und sollte deswegen nicht als Einteilchen-Lebensdauer des Zustands bzw. Photoloches interpretiert werden. Der neue Gleichgewichtswert bei $\Delta t = 2$ ps von nur 0.93 der ursprünglichen Besetzung rührt daher, dass der Zustand in Richtung Fermi-Niveau rückt (s. Abschn. 5.4.4) und aufgrund des verbleibenden Temperaturanstiegs thermisch weniger stark besetzt wird. Für S_{\downarrow} gelten analoge Betrachtungen.

Abbildung 5.19 zeigt die transiente Linienbreite Γ_{\uparrow} der besetzten Komponente S_{\uparrow} des Oberflächenzustands nach intensiver Anregung mit einem optischen Pump-Puls, extrahiert durch Anpassen der Modellfunktion Gl. 5.1 an die Messung in Abb. 5.14. Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht bei negativen Verzögerungszeiten steigt die Linienbreite innerhalb der Zeitauflösung des Experiments (≈ 50 fs) um etwa den Faktor drei von 55 meV auf 160 meV. Anschließend fällt sie innerhalb einer Pikosekunde auf einen Wert von etwa 130 meV. Bereits aus diesem Zeitverlauf lassen sich Rückschlüsse über die ablaufenden Elementarprozesse ziehen. Die Linienbreite eines Zustands, in diesem Fall des Photoloches im Oberflächenzustand, wird durch Streuprozesse bestimmt, wie bereits in Abschnitt 1.2 diskutiert. In Gadolinium kommen hierfür die Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-

⁶Es ist vermutlich Zufall, dass der Faktor genau 4 ist.

und Elektron-Magnon-Streuung in Frage. Des Weiteren kann zwischen Intradbandstreuung (innerhalb des Oberflächenbandes) und Interbandstreuung mit Volumenzuständen unterschieden werden. In [Eig02] wurde für die delokalisierten Oberflächenzustände von Edelmetall-Oberflächen gezeigt, dass die Intradbandstreuung nur einen sehr geringen Beitrag zur Linienbreite macht. Es ist daher plausibel, dass für die stark lokalisierten Oberflächenzustände auf Gd die Intradbandstreuung vernachlässigbar ist, also Streuprozesse mit Volumenzuständen die Linienbreite dominieren.

Die bisherigen Studien der Linienbreite fanden im thermischen Gleichgewicht statt [Fed02, Reh03]. Dabei wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit der Linienbreite beobachtet, die von der e-ph-Streuung dominiert wird, während die e-e-Streuung bei Temperaturen unter 300 K nur unwesentlich zur Temperaturabhängigkeit beiträgt und als konstanter Beitrag berücksichtigt wird. Der Beitrag der e-ph-Streuung zur Linienbreite

$$\Gamma_{\text{e-ph}} \approx 2\pi\lambda k_{\text{B}}T, \quad (5.3)$$

ist proportional zum *mass enhancement* Parameter λ , der die Stärke der e-ph-Kopplung beschreibt (s. Abschn. 1.2.2). Die Temperaturabhängigkeit rührt von der linearen Temperaturabhängigkeit der Phononen-Besetzungszahl her [Eig02]. Es ist daher plausibel, für die zeitaufgelöste Messung in Gl. 5.3 die transiente Gittertemperatur T_{ph} einzusetzen. Diese kann durch eine Simulationsrechnung mit dem 2TM beschafft werden. Das Ergebnis für $\Gamma_{\text{e-ph}}$ mit $\lambda = 0.95$ ist in Abb. 5.19 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Da bereits plausibel begründet wurde, dass die e-e-Streuung mit Elektronen in Volumenzuständen stattfindet, kann der Beitrag der e-e-Streuung zur Linienbreite der Fermi-Liquid-Theorie entnommen werden:

$$\Gamma_{\text{e-e}} = \beta[(\pi k_{\text{B}}T)^2 + (E_i - E_{\text{F}})^2]. \quad (5.4)$$

Der Beitrag proportional E^2 rührt vom Phasenraum für die Streuung mit dem kalten Fermi-See ($T = 0$ K). Der T^2 -Term berücksichtigt die thermische Verbreiterung der Fermi-Verteilung und den dadurch vergrößerten Phasenraum und ist vernachlässigbar, wenn $E_i > k_{\text{B}}T$. In Gd ist bei 300 K dieser Term nur etwa 2 meV, während der E^2 -Term 10 meV beiträgt. Bei hohen Temperaturen von $T = 2000$ K dominiert dagegen der T^2 -Term mit 90 meV, während der E^2 -Term aufgrund der Verschiebung von S_{\uparrow} in Richtung E_{F} kleiner wird. Setzt man in Gl. 5.4 für T die transiente Elektronentemperatur aus dem 2TM und für E_i die transiente Bindungsenergie aus Abb. 5.16 bzw. 5.20 ein, so erhält man für einen Wert von $\beta = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ die gepunktete Linie in Abb. 5.19, also den Beitrag der e-e-Streuung zur Linienbreite.

Wegen der hohen transienten Elektronentemperatur von $T_{\text{el}} \approx 2000$ K direkt nach der Anregung dominiert dieser Term in den ersten 200 fs die totale Linienbreite (durchgezogene Linie), die entsprechend der Matthiessen-Regel berechnet werden kann

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{e-e}} + \Gamma_{\text{e-ph}} \quad (5.5)$$

Die Werte für β und λ wurden so gewählt, dass die gemessene transiente Linienbreite möglichst gut reproduziert wird und sind konsistent mit Literaturwerten [Fed02, Reh03].

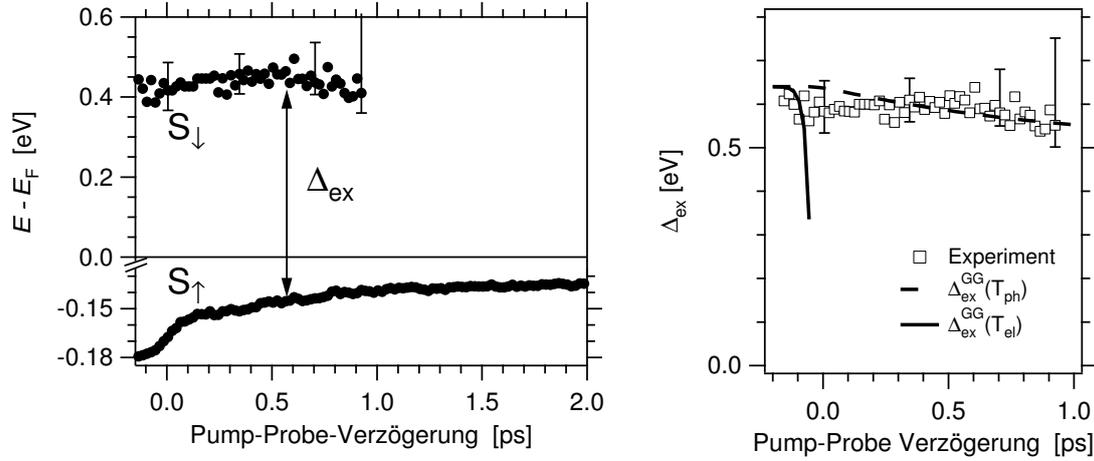


Abbildung 5.20: Links: Energetische Position der besetzten (S_{\uparrow}) und unbesetzten (S_{\downarrow}) Komponente des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{abs} = 1.2$ mJ/cm² (●). Während S_{\uparrow} um etwa 45 meV in Richtung E_F wandert, ändert sich die Bindungsenergie von S_{\downarrow} im Rahmen der Fehlerbalken kaum. Rechts: transiente Austauschspaltung Δ_{ex} dieses Zustands (□), die im Rahmen der Fehlerbalken konstant bleibt. Die erwartete Zeitabhängigkeit der Austauschspaltung, wenn diese der Elektronentemperatur (durchgezogene Linie) bzw. der Gittertemperatur (gestrichelte Linie) folgen würde (vgl. Abb. 1.5 und [Bod98, Get98]) ist zusätzlich eingezeichnet.

Eine Linienbreite von $\Gamma_{e-e} = 100$ meV direkt nach der Anregung entspricht einer e-e-Streuzzeit von etwa 7 fs, verglichen mit 10 meV bzw. 65 fs vor Anregung (Gl. 1.5). Linienbreiten von $\Gamma_{e-ph} = 40$ meV vor der Anregung und 120 meV danach implizieren e-ph-Streuzeiten von 16 bzw. 5 fs. Man kann daher schlussfolgern, dass direkt nach der optischen Anregung in den ersten 200 fs die e-e-Streuung der dominante Streumechanismus ist, während zu anderen Zeiten die e-ph-Streuung dominiert.

Die Elektron-Magnon (e-m)-Streuung wurde bis hier nicht explizit berücksichtigt. Sie ist aber implizit in den temperaturabhängigen Messungen der Linienbreite [Reh03] enthalten und ist daher in der vorliegenden Arbeit in Γ_{e-ph} berücksichtigt. In [Fed02, Weg04] wurde gezeigt, dass der Beitrag der e-m-Streuung zur Linienbreite des besetzten Oberflächenzustands S_{\uparrow} gering (14 meV) im Vergleich zur e-ph-Streuung ist, während er für die unbesetzte Komponente S_{\downarrow} bei tiefen Temperaturen ($T \approx 20$ K) etwa 0.1 eV beiträgt.

Die verbleibende kleine Diskrepanz zwischen Messung und Modell bei $\Delta t \approx 500$ fs in Abb. 5.19 könnte von dynamischen Beiträgen der e-m-Streuung herrühren oder durch e-ph-Streuung, für die in Gl. 5.3 der Unterschied zwischen Elektronen- und Gittertemperatur nicht berücksichtigt worden ist.

5.4.4 Austauschspaltung des Oberflächenzustandes

Die energetischen Positionen $E_{S_{\uparrow}}$ und $E_{S_{\downarrow}}$ des Oberflächenzustands S_{\uparrow} bzw. S_{\downarrow} nach intensiver optischer Anregung sind in Abb. 5.20 links gezeigt. Die Werte wurden aus den Daten

in Abb. 5.14 durch Anpassen der Modellfunktion Gl. 5.1 gewonnen. Man sieht, dass die besetzte Komponente S_{\uparrow} nach optischer Anregung innerhalb 1 ps um etwa 45 meV in Richtung Fermi-Niveau wandert. Der normalerweise unbesetzte Zustand S_{\downarrow} ändert währenddessen seine energetische Position kaum. Allerdings lässt sich diese nur mit einem Fehler von etwa ± 50 meV bestimmen, da seine Linienbreite vergleichsweise groß ist (≈ 0.25 eV) und der Zustand zusätzlich auf dem sich ändernden Untergrund der heißen Elektronen liegt (Abb. 5.14). Da die Population oberhalb des Fermi-Niveaus nach der optischen Anregung innerhalb 1 ps wieder abnimmt, wird auch die Bestimmung der energetischen Position von S_{\downarrow} mit wachsender Pump-Probe-Verzögerungszeit schwieriger, was durch die größer werdenden Fehlerbalken verdeutlicht wird.

Im rechten Teil von Abb. 5.20 ist die Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}} = E_{S_{\uparrow}} - E_{S_{\downarrow}}$ des Oberflächenzustands dargestellt (\square). Offensichtlich bleibt Δ_{ex} trotz der intensiven Anregung (verdeutlicht durch den starken Anstieg der Energiedichte im Elektronensystem, s. Abb. 5.15) nahezu konstant. Die Temperaturabhängigkeit im thermischen Gleichgewicht $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T)$ wurde mit Rastertunnelspektroskopie bestimmt [Bod98, Get98], Abb. 5.4 zeigt eine eigene Messung.

Interessant ist nun die Frage, ob die Austauschspaltung Δ_{ex} von der Elektronentemperatur oder von der Gittertemperatur bestimmt wird. Setzt man in die statische Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}$ die transiente Elektronentemperatur ein, so erhält man die durchgezogene Linie $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T_{\text{el}})$ in Abb. 5.20, rechts. Bei Verwendung der transienten Gittertemperatur, bestimmt durch Simulationsrechnungen mit dem 2TM, erhält man die gestrichelte Linie $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T_{\text{ph}})$. Der Vergleich mit den Messergebnissen zeigt, dass die Austauschspaltung keinesfalls mit der Elektronentemperatur skaliert. Vielmehr liegt ein Zusammenhang mit der Gittertemperatur nahe. Die Abbildung zeigt auch, dass der durch die optische Anregung bewirkte Temperaturanstieg nach 1 ps nicht so hoch ist, dass es zu einer drastischen Verringerung der Austauschspaltung kommen muss. Der Grund hierfür ist sicherlich in der Wärmekapazität (Abb. 1.8) zu suchen, die zur Curie-Temperatur hin stark ansteigt.

5.4.5 Spin-Polarisation des Oberflächenzustandes

Eine die Austauschspaltung ergänzende Information über die transiente Spin-Polarisation (Gl. 1.16) im Oberflächenzustand kann mit der zeitaufgelösten Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) gewonnen werden. Solche Messungen wurden von Alexey Melnikov und Ilie Radu an einem zweiten Experiment unter vergleichbaren Präparations- und Anregungsbedingungen durchgeführt [Mel03]. Abbildung 5.21, rechts zeigt schematisch das Messprinzip. Bei SHG handelt es sich um eine nichtlineare optische Pump-Probe-Technik, wobei der Probe-Schritt in der Erzeugung von Licht der zweiten Harmonischen (400 nm) an der Gd(0001)-Oberfläche besteht. In zentrosymmetrischen Kristallen ist dies nur an der Oberfläche möglich [She99], weshalb die SHG in Gd sehr oberflächenempfindlich ist (ca. 1 Atomlage). Der SHG-Prozess (Pfeile in Abb. 5.21) erfolgt resonant über die Oberflächenzustände der Gd(0001)-Oberfläche [Mel02]. Daher ist diese Methode ausgesprochen empfindlich auf Änderungen der elektronischen Struktur an der Oberfläche.

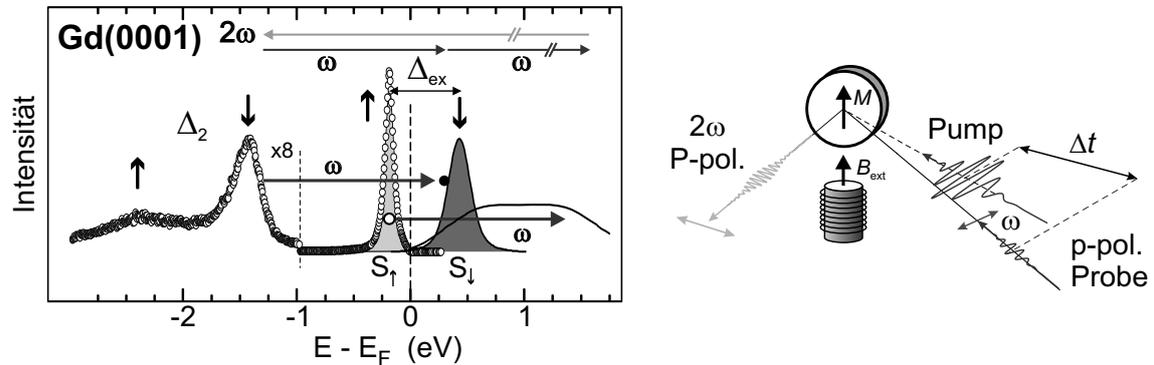


Abbildung 5.21: Links: Energiediagramm der Gd(0001)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nach [Mel03], zusammengesetzt aus Daten der Photoemission, Rastertunnelspektroskopie [Reh03] und inverser Photoemission [Wes96]. Pfeile: Schematischer Prozess der SHG, nahezu resonant [Mel02] von der Minoritätskomponente des Δ_2 -Bandes über den unbesetzten Oberflächenzustand S_\downarrow (oberer und mittlerer Pfeil). Ein zweiter Kanal startet vom besetzten Oberflächenzustand S_\uparrow über unbesetzte Volumenbänder (unterster Pfeil). Als Folge ist das SHG-Signal verknüpft mit der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands [Mel03]. Rechts: Messprinzip der SHG. Die an der Oberfläche erzeugte Intensität der zweiten Harmonischen des Probe-Strahls wird in transversaler Geometrie im angelegten Magnetfeld B_{ext} gemessen.

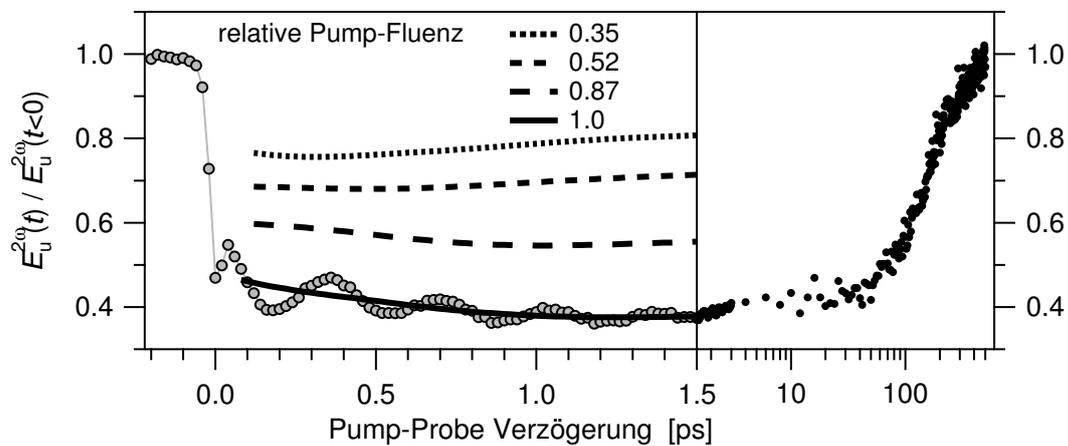


Abbildung 5.22: Magnetischer Beitrag $E_u^{2\omega}(t)$ des transienten Feldes der zweiten Harmonischen für die Gd(0001)-Oberfläche, normiert auf den ungepumpten Wert $E_u^{2\omega}(t < 0)$. Diese Größe ist proportional zur Spin-Polarisation des Oberflächenzustands S_\uparrow . Dicke Linien zeigen den inkohärenten Beitrag für eine Reihe von Pump-Fluenzen, bezogen auf $F_{\text{abs}} \approx 1 \text{ mJ/cm}^2$, aus [Lis05].

Die Intensität $I(2\omega)$ der zweiten Harmonischen wird für zwei entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen gemessen. Sie setzt sich aus den Feldern $\mathbf{E}_g^{2\omega}$ und $\mathbf{E}_u^{2\omega}$, die sich gerade bzw. ungerade bezüglich der Umkehrung der Magnetisierungsrichtung verhalten, zusammen [Mel03]: $I^{\uparrow\downarrow}(2\omega) = |\mathbf{E}_g^{2\omega} \pm \mathbf{E}_u^{2\omega}|^2$. Die Komponente $\mathbf{E}_u^{2\omega}$ muss daher magnetischen Ursprungs sein. Ihre relative Änderung (bezogen auf den ungepumpten Fall $t < 0$) lässt sich aus den Intensitäten $I^{\uparrow\downarrow}$ wie folgt berechnen [Mel03]:

$$\frac{\mathbf{E}_u^{2\omega}(t)}{\mathbf{E}_u^{2\omega}(t < 0)} = \frac{D^-(t)}{\sqrt{D^+(t)}} \quad \text{mit} \quad D^\pm(t) := \frac{I^\uparrow(t) \pm I^\downarrow(t)}{I^\uparrow(t < 0) \pm I^\downarrow(t < 0)}. \quad (5.6)$$

Aufgrund des resonanten Charakters des SHG-Übergangs (siehe Abb. 5.21), ist die Größe $\mathbf{E}_u^{2\omega}(t)/\mathbf{E}_u^{2\omega}(t < 0)$ mit der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands verknüpft [Mel03], insbesondere verschwindet sie oberhalb der Curie-Temperatur [Mel04].

Abbildung 5.22 zeigt dieses Signal für eine Pump-Fluenz⁷ von $F_{\text{abs}} \approx 1 \text{ mJ/cm}^2$ (Kreise). Die Messung wurde im angelegten Magnetfeld (500 Gauss) eines UHV-Elektromagneten in transversaler Geometrie durchgeführt, d. h. mit äußerem Magnetfeld in der Filmebene und senkrecht zur optischen Einfallsebene. Das Signal ist normiert auf den Wert vor der Anregung. Man sieht, dass die Spin-Polarisation innerhalb der Pulsdauer um etwa 50% einbricht und für die nächsten 40 ps näherungsweise konstant bleibt. Nach 0.5 ns schließlich kehrt sie auf den Ausgangswert zurück. Dem Einbruch ist eine Oszillation mit einer Periode von 340 fs überlagert. Diese wird in Abschnitt 5.5 näher diskutiert und soll hier zunächst außer Betracht bleiben. Subtrahiert man den oszillatorischen Beitrag, erhält man die durchgezogene Linie. Für geringere Anregungsdichten bricht die Spin-Polarisation entsprechend weniger ein (gestrichelte Linien) – der Zusammenhang zwischen Pump-Fluenz und Einbruch ist näherungsweise linear.

5.4.6 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zusammengetragen, und es wird ein mikroskopisches Bild über die nach einer optischen Anregung ablaufenden Prozesse vorgeschlagen. Die Analyse der Linienbreite des Oberflächenzustands in Abschnitt 5.4.3 liefert Informationen über die Streuzeiten der möglichen Streuprozesse. Die Austauschspaltung (Abschn. 5.4.4) und die Spin-Polarisation (Abschn. 5.4.5) des Oberflächenzustands bieten Einblicke in die elektronische Struktur und die Spin-Dynamik.

Wie ist nun zu erklären, dass die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands um 60% einbricht, aber dessen Austauschspaltung näherungsweise unverändert bleibt? Es ist klar, dass das Stoner-Modell dies nicht erklären kann, denn man würde erwarten, dass die Austauschspaltung parallel mit der Spin-Polarisation einbricht. Vielmehr folgt aus den Messungen, dass das Spin-Mixing-Modell, welches schon im thermischen Gleichgewicht gültig ist (Abschn. 5.4.1), auch auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat.

⁷Im SHG-Experiment wird die Fokusgröße der Laserstrahlen mit einem Mikroskop bestimmt. Die angegebenen Fluenzen können deshalb um einen Faktor 2 falsch sein.

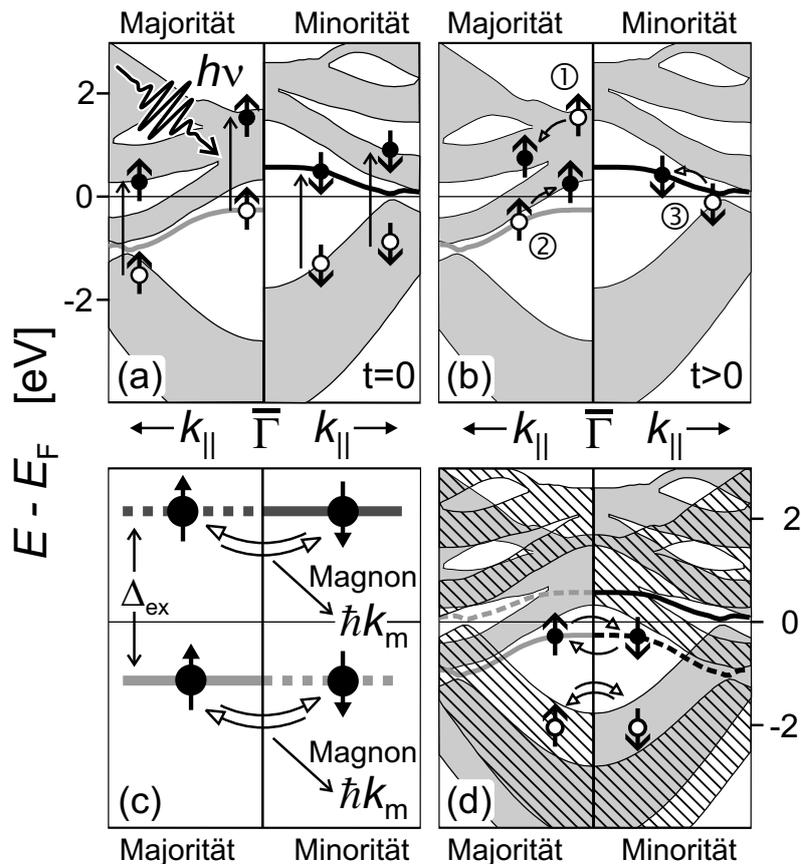


Abbildung 5.23: Projizierte Majoritäts- und Minoritäts-Bandstruktur von Gd(0001), nach [Kur02]. Die grauen Flächen entsprechen Volumenbändern, die dicken Linien Oberflächenzustände. Gestrichelte Linien und schraffierte Flächen stehen für die Spin-Mixing-Streuzustände gleicher Energie aber anderer Spin-Richtung. Die Teilabbildungen zeigen (a) optische Anregung von Elektron-Loch-Paaren, (b) Elektron-Elektron-Streuung, (c,d) Spin-Umklapp-Streuung zwischen Spin-Mixing-Zuständen.

Zunächst soll nun geklärt werden, welche mikroskopischen Prozesse für den Einbruch der Spin-Polarisation verantwortlich sind. Hierfür kommen prinzipiell in Betracht: (i) Die Erzeugung von vorzugsweise Minoritäts-Sekundärelektronen und der Elektronentransport von der Oberfläche weg. (ii) Spin-Bahn-Kopplung, welche Spin-Moment in Bahn-Moment umwandelt und (iii) Spin-Umklapp-Streuung innerhalb eines Spin-Mixing-Zustands bei gleichzeitiger Emission bzw. Absorption einer Spinwelle (Magnon).

Diese Prozesse werden jetzt anhand der schematischen spinaufgelösten Oberflächen-Bandstruktur von Gd(0001) in Abb. 5.23 diskutiert. Teilbild (a) zeigt den ersten Schritt, die optische Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Im Volumen erfolgt die Anregung aus besetzten Majoritäts- bzw. Minoritäts-Bändern wegen der Drehimpulserhaltung in unbesetzte Bänder des gleichen Typs (zur Reduktion der Spin-Polarisation durch Anregung mit zirkular polarisiertem Licht siehe [Koo03]). An der Oberfläche werden Elektronen vom Majoritäts-Oberflächenzustand S_{\uparrow} ins Leitungsband der Volumenbandstruktur angeregt

und gleichzeitig vom Δ_2 -Volumenband in den unbesetzten Minoritäts-Oberflächenzustand S_{\downarrow} (skizzierte Anregung nahe $\bar{\Gamma}$ im Teilbild (a)). Die optische Anregung reduziert somit die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand $S_{\uparrow}, S_{\downarrow}$ und erhöht gleichzeitig die Spin-Polarisation im oberflächennahen Leitungsband. Durch Elektronen-Transport kann der so entstandene Gradient in der Spin-Polarisation des Leitungsbands abgebaut werden. Dabei wird an der Oberfläche der Unterschied der Spin-Polarisation von Oberflächenzustand und Leitungsband verringert. Der Drehimpuls verbleibt dabei im Elektronensystem.

Die primär angeregten heißen Elektronen relaxieren durch e-e-Streuung und erzeugen so eine große Anzahl von Sekundärelektronen, was durch den Anstieg des Signals bei $\Delta t = 0.1$ ps und $E - E_F < 0.3$ eV in Abb. 5.10 verdeutlicht wird. Teil (b) in Abb. 5.23 zeigt die e-e-Streuung. Diese kann zwischen Elektronen gleichen Spins, (1) und (2), oder als sog. Stoner-Anregung zwischen Elektronen verschiedenen Spins, (1) und (3), stattfinden. Beide Prozesse verringern die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand auf der Zeitskala der e-e-Streuzeit. Die Linienbreite des Oberflächenzustands von > 100 meV (Abschn. 5.4.3) impliziert eine Streuzeit von < 10 fs zwischen Elektronen im Oberflächenzustand und im Leitungsband. Wenn die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand lediglich durch die Umverteilung der Elektronen zwischen Leitungsband und Oberflächenzustand (Teilbild a) zu einem Einbruch kommt, sollte sie auf der Zeitskala der Elektronen-Thermalisierung (ca. 100 bis 300 fs) bzw. der Repopulation des Oberflächenzustands (1 ps, Abb. 5.18) in Richtung des ursprünglichen Wertes zurückgehen. Dies wird aber nicht beobachtet. Die langanhaltende (40 ps) Absenkung der Spin-Polarisation in Abb. 5.22 muss daher durch Prozesse verursacht werden, die das Drehmoment aus dem Leitungs-/Oberflächen-Band in ein weiteres Subsystem transferieren.

Üblicherweise wird die Spin-Bahn-Kopplung für den Transfer von Drehmoment aus den Elektronenspins in Bahnmomente verantwortlich gemacht [Zha02, Rhi03]. In Gadolinium ist die Spin-Bahn-Kopplung allerdings sehr klein [CT03] und kann schon deshalb ausgeschlossen werden, weil Übergänge zwischen Leitungsband und dem Oberflächenzustand das Bahnmoment nicht ändern, da beide d-artige Wellenfunktionen haben [Kur02].

Ein Einbruch des magneto-optischen Signals innerhalb 100 fs wurde bereits für Nickel beobachtet [Bea96, Hoh97a, Koo00], wobei von Koopmans *et al.* [Koo00] angezweifelt wurde, dass es sich um einen rein magnetischen Effekt handelt. Vielmehr wurde argumentiert, dass der schnelle Einbruch durch Ausbleichen des optischen Übergangs zustandekommt und die Magnetisierung erst auf der Zeitskala von 0.5 ps einbricht. Dies kann in der vorliegenden Messung nicht der Fall sein, denn ein Ausbleichen kann nur solange Bestand haben, wie die Elektronenpopulation von der Verteilung ohne Pumpenanregung stark abweicht. In der zeitaufgelösten Photoemission ist aber klar zu sehen, dass in Gadolinium nach 1 ps die heißen Elektronen relaxiert sind (Abb. 5.14). Somit kann das SHG-Signal in Abb. 5.22 nicht mit Ausbleich-Effekten erklärt werden, da der Einbruch ca. 40 ps bestehen bleibt.

Als dritter möglicher Mechanismus bleibt somit die Spin-Umklapp-Streuung von Elektronen in Spin-Mixing-Zuständen. Die zeitaufgelöste Photoemission zeigt, dass das Spin-Mixing-Modell auf der Femtosekunden-Zeitskala gültig bleibt. Teil (c) der Abb. 5.23 zeigt schematisch zwei mögliche e-e-Streuprozesse, wobei zusätzlich ein Magnon $\hbar k_m$ emittiert bzw. absorbiert wird. Im unteren Streuprozess streut ein Majoritäts-Elektron quasiela-

stisch mit einem weiteren nicht abgebildeten Elektron in einen Minoritäts-Zustand bei der gleichen Energie (dicke gestrichelte Linie). Dabei klappt der Spin des ursprünglichen Majoritäts-Elektrons um und reduziert so die Spin-Polarisation bei der entsprechenden Energie. Sein Streupartner muss den Spin nicht umklappen, denn der Verlust an Drehimpuls wird durch Absorption eines Magnons (vermutlich im 4f-Elektronensystem) kompensiert. Da die maximale Magnonen-Energie $\hbar\omega_m = 24$ meV ist [Koe70], kann der Übergang innerhalb der Linienbreite der Oberflächenzustände stattfinden. In Abschnitt 5.4.3 wurde anhand der transienten Linienbreite des Oberflächenzustands S_\uparrow gezeigt, dass die e-e-Streuung direkt nach der optischen Anregung der dominierende Streuprozess ist. Somit ist auch dies ein Hinweis darauf, dass e-e-Streuung der entscheidende Prozess ist, um die Spin-Polarisation zu reduzieren, denn diese bricht ja innerhalb der Puls-Breite ein. Die Erzeugung von Sekundärelektronen durch e-e-Streuung führt zu einer Zunahme verfügbarer Streupartner, so dass die Zahl der umgeklappten Spins größer sein kann, als die Zahl der absorbierten Photonen.

Ein solche Spin-Umklapp-Streuung wurde bereits von Fedorov [Fed02] und Wegner [Weg04] vorgeschlagen, um die etwa 0.1 eV größere Linienbreite des Minoritäts-Oberflächenzustands S_\downarrow zu erklären. Es existiert eine Reihe von weiteren Arbeiten, die von einer vergleichsweise starken Elektron-Magnon-Kopplung, vergleichbar mit der e-ph-Kopplung, bei Gd berichten [Ful83, Son85, Skr90]. Experimente zur spinaufgelösten Photoemission sehen Hinweise auf starke Spin-Umklapp-Streuung [Mau81, Mul92], die sich in einer sehr kleinen spinabhängigen Elektronen-Austrittstiefe von nur 5 Å bei $E - E_F = 6$ eV äußert [Mei82, Pau90]. Kürzlich haben Maiti *et al.* [Mai02] mit spinaufgelöster Photoemission gezeigt, dass das Spin-Mixing sowohl für Leitungsband- als auch für Oberflächenzustände vorliegt. Da die optische Anregung auch im oberflächennahen Volumen erfolgt, ist es plausibel dass die Spin-Umklapp-Prozesse sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen stattfinden. Damit hätte die Spin-Umklapp-Streuung allgemeine Bedeutung für die Entmagnetisierung durch optische Anregung. Beide Streuprozesse sind in Abb. 5.23d gezeigt, wobei die Magnonen-Streuzustände jeweils schraffiert dargestellt sind.

Fazit

Zusammenfassend ergibt sich für Gadolinium folgendes Bild: Im thermischen Gleichgewicht wird die elektronische Struktur von Gd durch das Spin-Mixing-Modell beschrieben. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies auch nach starker optischer Anregung mit Elektronentemperaturen oberhalb von 1000 K gilt. Im Gegensatz zum Bandferromagneten Nickel [Hoh97a, Rhi03] folgt die Austauschaufspaltung in Gadolinium nicht der Elektronentemperatur. Wenn überhaupt, bricht die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands nach optischer Anregung innerhalb der experimentellen Auflösung nur minimal ein und folgt der Gittertemperatur. Die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands bricht dagegen innerhalb der zeitlichen Auflösung der Experiments ein. Der dafür verantwortliche mikroskopische Mechanismus ist vermutlich ein Elektron-Magnon-Streuvorgang, bei dem der Spin eines Majoritäts-Elektrons im Leitungsband umgeklappt und gleichzeitig ein Magnon absorbiert wird. Es bleibt aber unklar, ob es sich um ein Magnon im Leitungsband oder im 4f-System handelt.

Drehimpuls wird somit aus dem Oberflächenzustand in einen anderen Teil der Bandstruktur transferiert. Die Messung der Austauschspaltung der Δ_2 -Volumenbänder wäre sehr wünschenswert, um dies zu überprüfen. Im Prinzip ist das mit dem aktuellen Experiment möglich. Vermutlich ist ein schneller Einbruch aber auch nur in der Spin-Polarisation zu beobachten, so dass ein Experiment mit spinaufgelöster Photoemission wünschenswert wäre.

Die direkte zeitaufgelöste Beobachtung der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Magnons an einer Festkörperoberfläche ist technologisch momentan nicht möglich. Kürzlich wurde erstmalig ein Oberflächen-Magnon mit spinaufgelöster Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) beobachtet [Vol03], allerdings mit einer vergleichsweise hohen Energie von $\hbar\omega_m \geq 500$ meV und nicht zeitaufgelöst. Die üblicherweise verwendete inelastische Neutronenstreuung ist nicht ausreichend oberflächenempfindlich [Sch00] – die Anregung beschränkt sich ja auf die optische Eindringtiefe von etwa 25 nm.

Eine zeitaufgelöste Spektroskopie der 4f-Elektronen wäre höchst wünschenswert. Das magnetische Moment der 4f-Elektronen trägt 90% zur Magnetisierung bei, somit wäre die Messung ihrer Spin-Polarisation ein sehr direktes Maß für die Magnetisierung. Leider ist die zeitaufgelöste Photoemission wegen der großen Bindungsenergie $E - E_{\text{vak}} > 11$ eV der 4f-Elektronen und der damit notwendigen hohen Photonenenergien im Labor noch nicht möglich. Die Erzeugung höherer Harmonischer in Gaszellen ist eine vielversprechende Möglichkeit zur Erzeugung hoher Photonenenergien. Eine Herausforderung wird hier die Bewältigung der Raumladungsprobleme, verursacht durch die vielen photoemittierten Elektronen, sein (Abschn. 1.5.7).

Wichtig wäre auch eine *spinaufgelöste* Messung der Dynamik im Oberflächenzustand mit der Photoemission. Die vorliegende Messung der Spin-Polarisation mit SHG ist nicht völlig ohne Zweifel. Prinzipiell tragen zum SHG-Signal nämlich mindestens zwei Kanäle bei, siehe Abb. 5.21. Der eine Kanal nutzt S_{\downarrow} als Zwischenzustand, der andere S_{\uparrow} als Anfangszustand. Allerdings sind die relativen Beiträge beider Kanäle nicht bekannt. Zudem konnte bislang kein Einbruch im magnetischen SHG-Signal größer als 60% beobachtet werden, selbst bei Start-Temperaturen nahe der Curie-Temperatur. Es ist also nicht klar, ob das magnetische SHG-Signal direkt proportional zur Spin-Polarisation des Oberflächenzustands ist – eine Messung mit spinaufgelöster Photoemission würde hier Klarheit schaffen.

5.5 Kohärente Dynamik

In diesem Abschnitt soll die Dynamik von kohärenten⁸ Gitter- und Magnonen-Schwingungen, die nach intensiver optischer Anregung an der Gd(0001)-Oberfläche auftreten, besprochen werden. Die Untersuchung von kohärenten Schwingungen bietet die Möglichkeit, mit der Information über die Phase mehr über den Anregungs- und Zerfallmechanismus dieser Schwingungen zu lernen.

⁸Mit „kohärent“ ist einerseits die feste Phasenbeziehung zum Pump-Puls gemeint, andererseits auch die feste Phasenbeziehung zwischen Gitter- und Magnonen-Welle.

Eine Verknüpfung von Gitter-Deformation und Magnetismus wird als magneto-elastischer Effekt bezeichnet. Üblicherweise wird die Spin-Bahn-Kopplung für diese Wechselwirkung verantwortlich gemacht [Coq77]. Von dieser ist jedoch bekannt, dass sie in Gd sehr klein ist [CT03]. Dies äußert sich auch darin, dass die Magnonen-Dispersionskurve [Koe70] in Gd keine Anzeichen von Kopplung an Kreuzungspunkten mit der Phononen-Dispersion [Rao74] zeigt (vgl. Abb. 5.25).

Kohärente Phononen sind in Halbleitern und Halbmetallen bereits vielfach untersucht worden [Gar96, Cha97, Lob01, Has02]. Kürzlich haben Hase *et al.* [Has05] eine systematische Untersuchung von optisch angeregten kohärenten Phononen in Metallen veröffentlicht. I. Radu und A. Melnikov hatten zuvor erstmals ein kohärentes Phonon in Gd(0001) mit SHG beobachtet [Mel03]. Die Oszillation war sowohl im nicht-magnetischen als auch im magnetischen Signal der SHG zu erkennen und wurde entsprechend als gekoppelte Phonon-Magnon-Mode interpretiert. Abbildung 5.24 oben zeigt die Oszillation im nicht-magnetischen Signal $\mathbf{E}_g^{2\omega}(t)/\mathbf{E}_g^{2\omega}(t < 0)$, während Abb. 5.22 die Oszillation im magnetischen Signal der SHG zeigt. Der oszillatorische Beitrag zu den jeweiligen Signalen lässt sich durch eine gedämpfte Cosinus-Funktion beschreiben,

$$\Delta E_{S_\uparrow}(t) = A_0 e^{-t/\tau} \cdot \cos([\phi + \Omega t + bt^2]2\pi). \quad (5.7)$$

Die Parameter sind [Bov04]: Frequenz $\Omega = 2.80$ THz, Dämpfungskonstante $\tau = 0.86$ ps. Der quadratische Phasenterm bt^2 beschreibt eine lineare Verschiebung der instantanen Schwingungsfrequenz $\partial\Omega/\partial t = 2b$ mit zunehmender Zeit zu höheren Frequenzen hin und hat einen Wert von $\partial\Omega/\partial t = 0.17$ THz/ps.

Die Beobachtung dieser kohärenten Phonon-Magnon-Mode war der Anlass, die Gd(0001)-Oberfläche genauer mit der zeitaufgelösten Photoemission zu untersuchen, um mehr über den Anregungsprozess des Phonons zu lernen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden nun vorgestellt.

5.5.1 Ergebnisse

Abbildung 5.24 zeigt im mittleren Teil nochmals auf einem vergrößerten Maßstab die energetische Position E_{S_\uparrow} der besetzten Komponente S_\uparrow des Oberflächenzustands von Gd(0001) nach einer intensiven optischen Anregung (vgl. Abb. 5.20 links unten). Die Position von S_\uparrow wurde aus Photoelektronenspektren durch Anpassen einer Modellfunktion, wie in Abb. 5.16 gezeigt, bestimmt. Die vorliegende Messung wurde bei einer Proben-Temperatur von 40 K mit einer Pump-Photonenenergie von $h\nu_1 = 1.50$ eV und absorbierten Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 1$ mJ/cm² und einer Probe-Photonenenergie von $h\nu_2 = 6.0$ eV gewonnen. Um die sehr kleine Modulation der Bindungsenergie nicht durch das Eigenrauschen der Spannungsquelle für das Probenpotential zu überdecken, wurde dieses Potential durch eine Batterie mit Spannungsteiler vorgegeben und konnte so während der Messung auf besser als 10 μ V stabil gehalten werden (vgl. Abb. 1.9 und 2.4).

Die inkohärente Dynamik äußert sich in Abb. 5.24, Mitte als kontinuierliches Verschieben des Oberflächenzustands in Richtung Fermi-Niveau auf einer Zeitskala von 1.5 ps, wie

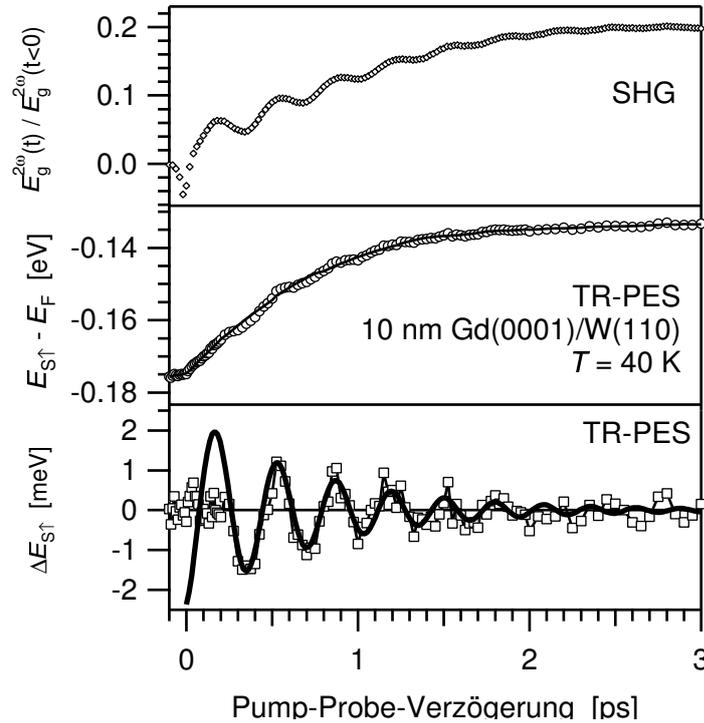


Abbildung 5.24: Oben: nicht-magnetischen Komponente $E_g^{2\omega}(t)/E_g^{2\omega}(t < 0)$ der SHG (\diamond), zeigt ein kohärentes Phonon [Mel03]. Mitte: Transiente energetische Lage der besetzten Komponente S_\uparrow des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1$ mJ/cm² (\circ). Die durchgezogene Linie ist der nicht-oszillierende Anteil, ermittelt durch Anpassen eines Polynoms 4. Ordnung. Unten: Oszillierender Anteil der Bindungsenergie von S_\uparrow (\square) und gedämpfte Cosinus-artige Modellfunktion Gl. 5.7 (Linie).

bereits in Abschn. 5.4.4 beschrieben. Sie kann durch ein Polynom 4. Grades (durchgezogene Linie) parametrisiert und anschließend subtrahiert werden, um die kohärente Dynamik offenzulegen. Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abb. 5.24 (\square) zu sehen. Die im mittleren Teil der Abbildung nur schwach sichtbare Oszillation tritt nun deutlich zu Tage.

Auch diese Oszillation lässt sich im Zeitbereich $\Delta t \in [250, 1750$ fs] durch eine gedämpfte Cosinus-Funktion Gl. 5.7 beschreiben. Die durchgezogene Linie im unteren Teil der Abbildung zeigt diese Funktion für folgende Parameter: Anfangsamplitude $A_0 = 2.2$ meV, Dämpfungskonstante $\tau = 720$ fs, Anfangsphase $\phi = 18^\circ$, Schwingungsfrequenz $\Omega = 3.0$ THz, Frequenzverschiebung $\partial\Omega/\partial t = 0.48$ THz/ps. Die gute Übereinstimmung dieser Parameter mit denen der SHG-Messung zeigt, dass es sich in beiden Fällen um das selbe Phänomen handelt.

Im folgenden Abschnitt sollen die Erkenntnisse besprochen werden, die man aus Frequenz, Phase und Amplitude der Oszillation über ihren Anregungsmechanismus gewinnen kann.

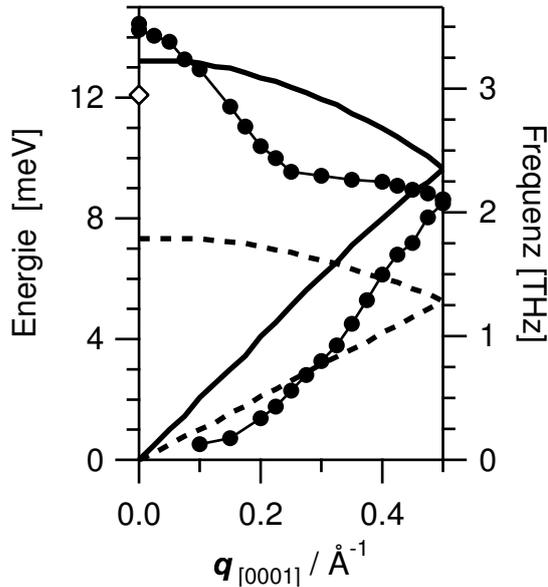


Abbildung 5.25: Dispersionskurven für Magnonen (\bullet), gemessen mit Neutronenstreuung [Koe70] und longitudinale (Linie) sowie transversale (gestrichelte Linie) Phononen, berechnet in [Rao74] entlang der $[0001]$ -Richtung von Gadolinium. Die gemessene Frequenz der Oszillation ist als Raute bei $f = 3$ THz und $q = 0$ eingezeichnet.

5.5.2 Diskussion

Die Oszillation der Energieposition von S_{\uparrow} wird in diesem Abschnitt diskutiert. Als erstes wird die Natur der beobachteten Oszillation (Gitterschwingung) besprochen. Anschließend wird der Anregungsmechanismus anhand der Anfangsphase ϕ diskutiert. Durch Vergleich mit Bandstrukturrechnungen kann schließlich die anfängliche Richtung und die Amplitude der Gitterschwingung bestimmt werden. Viele der offenen Fragen wurden bereits durch die SHG-Messungen [Mel03] beantwortet, doch eine Reihe von Punkten können nur mit den vorliegenden Photoemissions-Messungen geklärt werden.

Zunächst stellt sich die Frage nach der Natur der beobachteten Oszillation. Die Frequenz von 3 THz liegt im Bereich von typischen Phononen- und Magnonen-Frequenzen in Festkörpern. Abbildung 5.25 zeigt einen Vergleich der gemessenen Oszillationsfrequenz (\diamond) mit berechneten longitudinalen und transversalen Phononen-Dispersionskurven [Rao74] für Volumen-Gd entlang der $[0001]$ -Richtung. Die beobachtete Oszillationsfrequenz liegt in der Nähe der longitudinalen optischen Phononen-Mode (durchgezogene Linie) beim Wellenvektor $\mathbf{q}_{[0001]} = 0$ und deutlich über der Dispersionskurve des transversalen Phononenzweiges (gestrichelte Linie). Es handelt sich also mit ziemlicher Sicherheit um eine longitudinale optische Gitter-Schwingung mit Wellenvektor nahe 0. Im Realraum entspricht dies einer Schwingung der (0001) -Atomlagen gegeneinander, wobei sich der Interlagenabstand d_{12} zwischen der ersten und zweiten Atomlage periodisch ändert.

Die etwas geringere Frequenz der beobachteten Oszillation verglichen mit den gezeigten Dispersionskurven lässt sich dadurch erklären, dass die hier gemessene Oszillation eine Oberflächen-Schwingung ist. Für eine solche erwartet man wegen der geringeren Koordinationszahl an der Oberfläche eine etwas weichere Kopplung, d. h. eine geringere Schwingungsfrequenz als im Volumen. Für eine Oberflächen-Schwingung spricht auch die Tatsa-

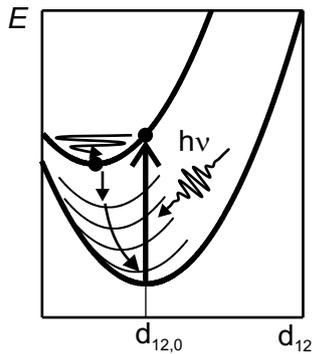


Abbildung 5.26: Potentialdiagramm für die versetzende Anregung (DECP) einer Schwingung im Festkörper entlang einer Koordinate d_{12} .

che, dass diese Phononenmode aus Symmetriegründen im Volumen nicht angeregt werden kann [Mel03]. Eine detaillierte Auswertung [Bov04] der zeitlichen Frequenzverschiebung der Oszillation zeigt, dass diese innerhalb von 2 ps den Wert im Volumen erreicht.

Die Kenntnis der Anfangsphase der Schwingung erlaubt Rückschlüsse auf den Anregungsmechanismus. Generell unterscheidet man zwischen *impulsiver* [Ste02] und *versetzender* (engl. displacive) [Zei92] Anregung (DECP). Beide Anregungsformen kann man sich leicht an einem mechanischen Pendel vorstellen. Das Pendel sei zu Beginn in Ruhelage. Bei impulsiver Anregung gibt man dem Pendelkörper einen Stoß. Unmittelbar nach dem Stoß hat der Körper daher die maximale Geschwindigkeit und befindet sich nahezu in Ruhelage. Die Auslenkung folgt einer Sinus-Kurve. Bei der versetzenden Anregung (DECP) ändert man ruckartig die Ruhelage. Bei einem Pendel entspricht das einer seitlichen Versetzung des Aufhängepunktes. Unmittelbar nach der Anregung hat daher der Pendelkörper die Geschwindigkeit Null und eine maximale Auslenkung (weil der Körper aufgrund seiner Trägheit nicht der Versetzung des Aufhängepunktes folgt). Seine Trajektorie entspricht einer Cosinus-Kurve.

In Abb. 5.24 unten sieht man, dass die extrapolierte⁹ Schwingung Cosinus-artig ist, d. h. mit einer maximalen Auslenkung beginnt. Die Abweichung der Anfangsphase von einer maximalen Auslenkung beträgt lediglich 18° . Der Anregungsmechanismus ist also die versetzende Anregung („displacive excitation“). Abbildung 5.26 zeigt ein Energieschema, in dem der Prozess mit Hilfe von Potentialkurven diskutiert wird. Für ein optisches Phonon in [0001]-Richtung ist die maßgebliche Koordinate der Interlagenabstand d_{12} zwischen der obersten und der darunterliegenden Atomlage der Gd(0001)-Oberfläche. Durch die optische Anregung wird der Festkörper von der Potentialkurve mit Ruhelage $d_{12,0}$ auf eine neue Potentialkurve mit verschobener Ruhelage versetzt. Da es sich um eine elektronische Anregung handelt, bleibt die Kernkoordinate d_{12} zunächst unbetroffen und der Übergang ist vertikal. Er trifft deshalb nicht das neue Potentialminimum, und es wirkt somit eine Kraft entlang der Koordinate d_{12} , die das System in Schwingung versetzt. In Festkörpern führen Dissipationsprozesse zu einer Dämpfung der Schwingung und zugleich zu einer Relaxation der Potentialfläche zu ihrer alten Gleichgewichtslage, dargestellt durch Pfeile.

⁹Die erste Halbschwingung im unteren Teil von Abb. 5.24 erscheint unterdrückt. Messungen bei verschiedenen Anregungsdichten (nicht dargestellt) zeigen, dass während der Thermalisierungszeit des Elektronensystems (100 ... 300 fs) die Energieposition von S_1 stark beeinflusst wird. Um die Anfangsphase ϕ dennoch bestimmen zu können, wird die Schwingung zum Zeitnullpunkt extrapoliert.

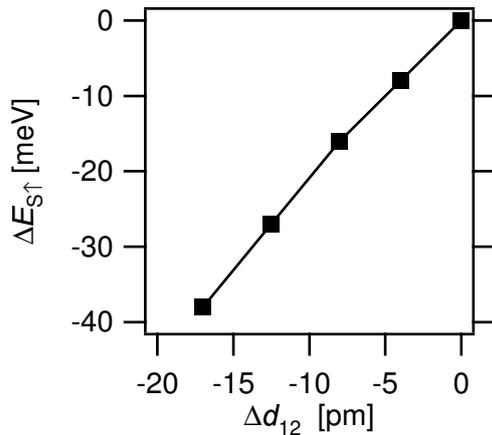


Abbildung 5.27: Änderung ΔE_{S_\uparrow} der Energieposition des besetzten Oberflächenzustands S_\uparrow der Gd(0001)-Oberfläche abhängig von der Änderung des Interlagenabstands d_{12} zwischen der obersten und der zweiten Atomlage. Die Vorzeichen sind so, dass mit zunehmendem Gitterabstand der Oberflächenzustand S_\uparrow näher an das Fermi-Niveau rückt. Die Werte wurden von Kurz *et al.* [Kur04] mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet (4f+core Modell, siehe [Kur02]).

Es bleibt die Frage, wodurch die Potentialfläche der Ionen-Rümpfe verändert wird. Da die Schwingungsfrequenz darauf hindeutet, dass es sich um eine an der Oberfläche lokalisierte Schwingung handelt und die optische Anregung auf die Elektronen wirkt, ist es plausibel, dass eine räumliche Ladungsumverteilung an der Oberfläche dafür verantwortlich ist.

Betrachtet man das Energieschema der Gd(0001)-Oberfläche in Abb. 5.21, so sieht man, dass der Pump-Puls einerseits Elektronen aus den Δ_2 -Volumenbändern in den unbesetzten Oberflächenzustand S_\downarrow und andererseits aus dem besetzten Oberflächenzustand S_\uparrow in unbesetzte Volumenbänder anregt. Die Messung der transienten Besetzungszahlen in beiden Oberflächenzuständen in Abb. 5.18 zeigen, dass S_\uparrow mehr entvölkert wird als S_\downarrow an Population gewinnt. Die fehlenden Elektronen müssen ins Leitungsband angeregt worden sein, also kommt es zu einer Ladungsumverteilung vom Oberflächenband ins Volumen. Diese Ladungsumverteilung geschieht während der Dauer des Pump-Pulses (50 fs), also auf einer Zeitskala, die kurz gegen die Schwingungsperiode (340 fs) und daher geeignet ist, die beobachtete Schwingung anzuregen.

Die *Richtung* der anfänglichen Auslenkung (zur oder weg von der Oberfläche) kann durch Vergleich mit Bandstruktur-Rechnungen bestimmt werden.¹⁰ Abbildung 5.27 zeigt die berechnete Position des Oberflächenzustands S_\uparrow , abhängig von der Änderung Δd_{12} des Interlagenabstands d_{12} . Es handelt sich um eine Dichtefunktionalrechnung [Kur04], deren Details in [Kur02] nachgeschlagen werden können. Der Nullpunkt ist hier der theoretische Gleichgewichts-Abstand und entspricht der Position vor der Anregung. Ein negatives Δd_{12} bedeutet eine Verringerung des Gitterabstands und somit ein Absinken des Oberflächenzustands vom Fermi-Niveau weg. Ein Vergleich mit der gemessenen transienten Energie von S_\uparrow in Abb. 5.24 zeigt, dass es anfänglich zu einer Absenkung der Energie kommt, wenn man die Schwingung zum Zeitnullpunkt extrapoliert. Dies entspricht damit einer Verringerung des Interlagenabstands bei der Anregung. Es kann also gefolgert werden, dass der für die Anregung verantwortliche Effekt die Ladungsumverteilung von den Oberflächenzuständen in Volumenzustände ist. Eine Ladungsumverteilung innerhalb der Oberflächenzustände von S_\uparrow nach S_\downarrow würde anfänglich zu einer Expansion führen und kann daher nicht der

¹⁰Wobei man im Hinterkopf behalten muss, dass diese Rechnungen streng genommen nur im thermischen Gleichgewicht gültig sind.

Haupteffekt sein. Ebenso kann eine unterschiedliche Lebensdauer der beiden Oberflächenzustände nicht zu der Schwingung führen, da in Abb. 5.18 deutlich zu sehen ist, dass die Zeitskalen der Bevölkung und der Entvölkung nahezu gleich sind.

Die Amplitude der Atom-Schwingung kann aus einem Vergleich von Abb. 5.27 mit Abb. 5.24 abgeschätzt werden. Eine Änderung der Bindungsenergie um 2.2 meV entspricht einer Auslenkung um 1.1 pm, also etwa 0.4% des Gitterabstands $c/2 = 2.89 \text{ \AA}$. Es handelt sich also um eine signifikante Anregung des Gitters.

Mit diesen Informationen lässt sich auch der in [Mel03] vorgeschlagene Detektionsmechanismus für den SHG-Prozess bestätigen. Dieser ist in Abb. 5.21 oben links durch Pfeile verdeutlicht. Zwei Photonen des 800 nm Probe-Pulses treiben einen optischen Übergang über reale oder virtuelle Zustände, der anschließend durch Emission eines 400 nm Photons in den Ausgangszustand zurückfällt. An der Gd(0001)-Oberfläche wird dieser SHG-Prozess dadurch resonant verstärkt, dass er einerseits den unbesetzten Zustand S_{\downarrow} als Zwischenzustand nutzt (mittlerer Pfeil) und andererseits den besetzten Oberflächenzustand S_{\uparrow} als Ausgangszustand. Da die Photonenenergie nur die Ausläufer der jeweiligen Zustände erreicht, bewirkt eine Modulation der Bindungsenergien dieser beiden Zustände, dass die Resonanzbedingung für den Übergang moduliert wird. Somit führt die Modulation der Bindungsenergie zur Modulation des SHG-Signals.

Fazit

Die ferromagnetische Gd(0001)-Oberfläche wurde mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass nach starker optischer Anregung die elektronische Struktur von Gd konsistent mit dem Spin-Mixing-Modell ist und das Stoner-Modell ausgeschlossen werden kann. Die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands ändert sich um weniger als 85 meV und bleibt daher im Rahmen der experimentellen Auflösung ($\approx 100 \text{ meV}$) konstant. Im Gegensatz zum Bandferromagneten Nickel [Hoh97a, Rhi03] folgt sie nicht Elektronentemperatur. Die geringe Änderung der Austauschaufspaltung ist konsistent mit einer Entwicklung parallel zur Gittertemperatur.

Es ist daher zu vermuten, dass die Variation der Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit der Temperatur kein rein magnetischer Effekt ist und die thermische Ausdehnung des Gitters einen großen Beitrag hierzu liefert.

Die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands bricht innerhalb der zeitlichen Auflösung der Experiments (50 fs) ein. Dies ist erstaunlich schnell, weil in Gd die Spin-Bahn-Kopplung sehr schwach ist und deswegen den Drehimpuls nicht schnell genug aus dem Elektronensystem abführen kann. Daraus folgt, dass der dafür verantwortliche mikroskopische Mechanismus vermutlich ein Elektron-Magnon-Streuvorgang ist, bei dem der Spin eines Majoritäts-Elektrons im Leitungsband umgeklappt und gleichzeitig ein Magnon absorbiert wird. Dabei wird auch Drehimpuls vom Oberflächenband weg transferiert. Inwiefern Drehimpuls an das Gitter, das Leitungsband oder die 4f-Elektronen transferiert wird bleibt unklar.

Diese Untersuchung stellt einen ersten Schritt zur Aufklärung der Entmagnetisierungsprozesse in Gadolinium dar. Im Prinzip müssen alle Subsysteme (Elektronen im Leitungsband und 4f-Elektronen, Phononen, Magnonen) vermessen werden, um ein genaues Bild der Energie- und Drehimpulsflusses nach optischer Anregung zu bekommen. Dies ist jedoch momentan technologisch nicht möglich, da hierfür Photonenenergien > 10 eV notwendig sind.

Die intensive optische Anregung der Gd(0001)-Oberfläche regt ein longitudinal optisches Phonon mit einer Frequenz von 3 THz und einem Wellenvektor nahe 0 an. Dieses Phonon äußert sich in einer periodischen Variation der Bindungsenergie des besetzten Oberflächenzustands. Durch Vergleich mit Bandstrukturrechnungen konnte sowohl die anfängliche Auslenkungsrichtung (Kompression) als auch die Amplitude (ca. 0.4% der Gitterabstands bei einer Anregungsdichte von 1 mJ/cm^2) bestimmt werden.

In [Mel03] wurde vermutet, dass der Detektionsmechanismus der SHG resonant über die Oberflächenzustände verläuft. Die dort beobachtete Oszillation wurde als Modulation der Resonanzbedingung erklärt. Dieses Bild kann mit den vorliegenden Messungen bestätigt werden. Der Anregungsmechanismus des Phonons konnte weiter präzisiert werden. Die Phasenlage zu Beginn der Oszillation weist auf eine versetzende Anregung (DECP) hin. Eine Analyse der transienten Besetzungszahl von beiden Oberflächenzustands-Komponenten legt nahe, dass der entscheidende Prozess eine Ladungsumverteilung von den Oberflächenzuständen in Volumenzustände ist. Die ursprüngliche Auffassung, dass unterschiedliche Lebensdauern der beiden Oberflächenzustände zu einer Ladungsumverteilung führen, die das Phonon anregt, muss dagegen verworfen werden.