

Laser-induced structural changes at surfaces investigated with synchrotron radiation

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation



Helena Prima Garcia

April 2007

Eine elektronische Version dieser Arbeit (PDF) ist ab Juli 2007 auf dem
Dissertationsserver der Freien Universität Berlin (<http://www.diss.fu-berlin.de>) ver-
fügbar.

email: helena.prima@gmail.com

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Weinelt in der Zeit von Januar 2004 bis April 2007 am Max-Born-Institut Berlin.

Berlin, im April 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Weinelt

Zweitgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf

Datum der Disputation: 9 July 2007

Zusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit beschreibt Untersuchungen zur elektronischen Struktur und Dynamik verschiedener Festkörper und deren Oberflächen. Zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie wurden Femtosekunden (fs) Laseranregungspulse und Pikosekunden (ps) Synchrotronabfragepulse kombiniert.

Vanadium Dioxid

Vanadium Dioxid (VO_2) zeigt als Funktion der Temperatur einen Übergang von einer metallischen in eine halbleitende Phase. Die Übergangstemperatur liegt in etwa bei Raumtemperatur. Dies eröffnet zahlreiche technologische Anwendungen.

VO_2 Filme mit einer Dicke von etwa 200 nm wurden durch reaktives Hochfrequenzzerstäuben hergestellt. Rasterkraftmessungen zeigen VO_2 Partikel unterschiedlicher Größe. Alle Filme weisen im Bereich des Vanadium $3d$ Valenzbandes nur geringe spektrale Veränderungen als Funktion der Temperatur auf. Wir beobachten eine Übergangstemperatur von 310 K mit einer Hysterese von etwa 15 K Breite. Die Anstiegsflanken der Hysterese sind mit 70 K sehr breit. Dies wird auf die unterschiedliche Größe der VO_2 Körner im Film zurückgeführt. Auch durch optische Anregung wird ein Phasenübergang ausgelöst, der allerdings einer langsamen Erwärmung des Films zugeschrieben werden muss.

Transiente Änderung des Kippwinkels der Si(100) Dimere

Die Ladungsträgerdynamik an Siliziumgrenzflächen ist von fundamentaler wie technologischer Bedeutung. Die Atome der Silizium (100) Oberfläche formen zur Sättigung ihrer Valenzorbitale Dimere. Damit einhergehend bilden sich elektronische Oberflächenzustände aus. Durch Verkippen des Dimers spalten diese Zustände in besetzte und unbesetzte Oberflächenbänder auf, was wiederum die geometrische Verzerrung der Silizium Oberfläche stabilisiert. Durch optische Anregung kann die Population der Elektronen in den Oberflächenzuständen massiv verändert werden. Wir verfolgen die Dynamik der Ladungsträger, sowie die Dimer Verkipfung mittels Photoelektronenspektroskopie des Valenzbandes und des Si 2p Rumpfniveaus. Zeitaufgelöste Messungen wurden mit 70 fs Infrarotlaserpulsen und 10 ps XUV Synchrotronpulsen

durchgeführt. Die Synchronisation dieser unabhängigen Lichtquellen gelang mit einer Genauigkeit von besser 10 ps. Die Lebensdauer der Löcher und Elektronen in den Oberflächenzuständen sowie im Silizium Leitungsband beträgt mehrere 10 ps und übertrifft die theoretisch bestimmte Elektron-Gitter Relaxationszeit von 2 ps bei weitem. Die Modellierung des Experiments mittels Dichtefunktionaltheorie zeigt zudem, dass das Dimerpotential durch die sich ändernde Ladungsträgerpopulation an der Oberfläche modifiziert wird. Die transiente Änderungen des Dimerkippwinkels zeigt sich in einer Verbreiterung der Oberflächenkomponente des Si 2p Rumpfniveaus. Die Zeitabhängigkeit dieser Verbreiterung folgt der Populationsdynamik der angeregten Ladungsträger an der Silizium Oberfläche, sodass die geometrische Veränderung der Oberfläche über mehr als 100 ps bestehen bleibt.

Pikosekunden Spindynamik in Gd(0001) Filmen auf W(110) untersucht mittels linearem Dichroismus in der 4f Photoemission

Magnetisierungsdynamik in Gadoliniumfilmen wurde mittels zeitaufgelöster Photoemissionsspektroskopie untersucht. Die Absorption eines 80 fs Infrarotlaserpulses führt zur Anregung der Gd 5d6s Valenzelektronen. Wir verfolgen den damit einhergehenden Einbruch der Magnetisierung durch Messung der Änderungen des linearen Dichroismus in der Gd 4f Photoemission mit einem 60 eV, 50 ps Synchrotronabfragepuls. Eine Reduktion des dichroischen Signals um 20 % wird selbst für Fluenzen beobachtet, für die die Elektron-Phonon-Relaxation zu Gittertemperaturen über dem Curie Punkt führt. Dies deutet darauf hin, dass die Spin-Gitter Relaxationszeit größer als 50 ps ist, und heiße Elektronen für die beobachtete Entmagnetisierung verantwortlich sind. Das Wiederherstellen der Magnetisierung wird durch Abkühlen des Laserspots und entsprechende Spin-Gitter Wechselwirkung bestimmt. Es wird gezeigt, dass der lineare Dichroismus ein Maß für die magnetische Ordnung der Gadolinium 4f Momente ist und somit ein weiterer Beweis für die laserinduzierte Entmagnetisierung ferromagnetischer Schichten erbracht.

Abstract

The present thesis comprises time-resolved photoemission studies which combine femtosecond laser-pump and synchrotron-probe pulses.

The vanadium dioxide system

Vanadium dioxide (VO_2) exhibits a metal-to-semiconductor phase transition as a function of temperature. The transition temperature close to room temperature makes VO_2 an interesting candidate for technology. VO_2 films were grown by subsequent vanadium deposition and oxidation on $\text{TiO}_2(110)$ with film thickness ranging from less than one monolayer to approximately 100 nm. Additionally, VO_2 films of 200 nm thickness were grown by reactive radio-frequency (RF) sputtering. While ultrathin films up to a few monolayers grow epitaxially thicker films show a polycrystalline structure with a preferential azimuthal orientation of the high symmetry directions in the crystallites parallel to the high symmetry directions of the $\text{TiO}_2(110)$ surface. All films show only subtle changes in the V 3d region of the valence band as a function of temperature. In contrast VO_2 films grown by reactive RF sputtering show a substantial change in the region of the V 3d level. We find a transition temperature of around 310 K with a width of the hysteresis loop of ~ 15 K. The relatively broad transition range of ~ 70 K could be explained by the different size of the VO_2 particles as observed by AFM. An optical-induced phase transition is attributed to laser heating which slowly increases the temperature of the VO_2 RF sputtered films.

Transient change of the dimer buckling on the Si(100) surface

Carrier dynamics in silicon is of fundamental and technological importance. The lower-coordinated atoms at the Si(100) surface rebound to buckled dimer. Concomitant to the dimer tilt, the remaining dangling-bond states split to form semiconducting surface bands. We describe the response of the buckled surface dimers to the optically redistributed electron population in the (100)-silicon dangling-bond bands. We follow the dynamics of both the valence electrons and the dimer displacement by photoelectron spectroscopy employing 10-picosecond XUV synchrotron pulses synchronized to 70-femtosecond infrared pump pulses. The lifetime of hot carriers in the surface conduction-band of several tenths of picoseconds by far exceeds the initial electron-lattice relaxation time of 2 ps. Density functional theory reveals that the surface

potential is modified by the altered dangling-bond population. The changes of the dimer buckling-angle manifest in a transient broadening of the Si 2p surface core-level component. Moreover, the broadening resembles the population dynamics of the excited surface carriers and therefore lasts over 100 picoseconds.

Picosecond spin dynamics of Gd(0001) studied by linear dichroism in 4f photoemission

The transient linear magnetic dichroism in the gadolinium 4f core-level is studied by time-resolved X-ray photoemission spectroscopy employing laser-pump and synchrotron-probe pulses. Absorption of a 80 fs, 800 nm of laser pump-pulse leads to excitation of the 5d6s valence-electrons. We probe the quenching of the magnetization by linear dichroism in photoemission from the Gd 4f electrons using a 60 eV, 50 ps synchrotron probe-pulse.

We observe a reduction of the dichroic signal by 20 % even for fluences where electron-phonon scattering leads to lattice temperatures above the Curie point. This suggests that the spin-lattice relaxation time is larger than 50 ps and that the hot electrons are responsible for observed demagnetization. The recovery of the equilibrium magnetization is driven by cooling of the laser spot and spin-lattice interaction. As linear dichroism is a measure of the alignment of the Gd 4f moments, its breakdown is a further proof of laser-induced demagnetization.

Contents

Zusammenfassung	i
Abstract	iii
1 Introduction	1
2 Experimental Techniques and Equipment	3
2.1 Photoelectron Spectroscopy	3
2.1.1 Surface Sensitivity	3
2.1.2 Single-Particle Picture	4
2.1.3 Many Body Effects	5
2.1.4 Photoemission Probability	6
2.1.5 Sample Work Function and Kinetic Energy	6
2.1.6 Momentum Conservation in Photoemission	7
2.2 Beamline and Endstation	9
2.2.1 Undulator U125 Beamline at BESSY II	9
Spherical Grating Monochromator (SGM)	11
2.2.2 Endstation at the MBI-beamline U125/1-SGM	12
2.2.3 Beamline U125/1-PGM	14
2.2.4 Endstation at U125/1-PGM	17
2.2.5 Electron Analyzer	17
Universal Lens	18
Hemispherical Dispersive Element	19
2.3 Laser Setup and Synchronization Scheme	21
2.3.1 Synchronization of Laser and Synchrotron	22
2.3.2 Temporal and Spatial Overlap	24
2.4 Electron Detection	26
3 Phase Transition in Vanadium-Dioxide Films	31
3.1 The Vanadium-Dioxide System	31
3.1.1 Introduction	31
3.1.2 Properties of Vanadium-Dioxide in the High and Low Temperature Phases	32
3.1.3 Models Describing the Phase Transition	33

3.2	Characterization of Vanadium-Dioxide Films	36
3.2.1	VO ₂ grown on TiO ₂ (110)	36
	Ultrathin VO ₂ Films on TiO ₂	37
	100 nm Thick VO ₂ Film	43
3.2.2	VO ₂ grown by Reactive RF Sputtering.	46
3.2.3	Laser Excitation	53
4	The Si(100)-c(4x2) Surface	55
4.1	Bulk Properties	55
4.1.1	Band Gap	55
4.1.2	Optical Penetration Depth	56
4.1.3	Doped Semiconductor	56
4.2	Geometric and Electronic Structure of Si(100)	56
	(2 × 2) and c(4 × 2) Reconstruction	58
	Electronic Structure of the Si(100) Surface	59
4.2.1	Preparation of the Si(100) Surface	61
4.3	Band Bending and Surface Photovoltage	62
4.3.1	Band Bending	63
4.3.2	Surface Photovoltage	65
	Surface photovoltage Induced by Synchrotron Radiation	66
4.4	Electron Dynamics	66
4.4.1	Valence-Band and Dangling-Bond States	66
	Surface Contribution	69
	Bulk Contribution	72
4.4.2	Core-Level Dynamics	75
4.4.3	Damage threshold and Multiphoton Ionization at the Si(100) Surface	75
4.4.4	Transient Broadening of the Surface Core-Level	78
5	Magnetization Dynamics in Gd(0001)/W(110)	83
5.1	Electronic Structure of Gadolinium	84
5.1.1	Thermalization, Heat Transport and Two-Temperature Model	85
	Heat Transport	86
	Two-Temperature Model	88
5.1.2	Ferromagnetism	89
	The Stoner Model and Spin Mixing	90
5.1.3	Characterization of the Gadolinium (0001) Surface State	92
5.2	Experimental Setup	93
5.2.1	Sample Preparation, Sample Holder and Magnetic Coils	93
	Tungsten Substrate	93
	Gadolinium	94
	Sample Holder	94

Magnetic Coil	95
5.2.2 Experimental Geometry	96
5.3 Magnetic Dichroism in Photoemission	97
5.3.1 Introduction to Magnetic Dichroism	97
5.3.2 Magnetic Dichroism of the Gd-4f shell	100
Gd(0001) on W(110)	100
Temperature Dependence	100
5.4 Ultrafast Magnetization Dynamics	101
5.4.1 Breakdown of the Magnetization at the Gd 4f Shell	102
6 Summary and Outlook	111
6.1 Vanadium Dioxide	111
6.2 The Clean Si(100)-c(4x2) Surface	113
6.2.1 Outlook	113
6.3 Magnetization Dynamics in Gd(0001)/W(110)	114
A Comparative Study of Two-Photon-Photoemission Sources	117
A.1 Excitation Probabilities	117
A.2 Background Signal	118
A.3 Two-Photon Signal	119
A.4 Comparison of Different Setups	119
A.5 Conclusion	120
B RKKY-Interaction	123
B.1 Conservation Rules	123
List of Figures	133
Publications	137
Acknowledgements	139
Curriculum Vitae	143