

1 Einleitung

Die Dynamik elektronischer Anregungen hat fundamentale Bedeutung für eine Vielzahl physikalischer und chemischer Eigenschaften von Festkörpern. Die Spannweite reicht von der elektrischen Leitfähigkeit über die Photovoltaik [Sar99] und die Leistungsfähigkeit elektrischer Schaltelemente [Avo02] bis hin zur Photochemie an Oberflächen [Cav93, Aes96, Bon99].

Beispielsweise spielt der Begriff der Relaxationszeit in der Drude-Theorie der elektrischen Leitfähigkeit [Dru00, Ash76, Iba95] eine zentrale Rolle. Als Relaxationszeit wird dabei die mittlere Zeit zwischen zwei Streueignissen der Ladungsträger mit Elektronen, Phononen oder Defekten bezeichnet. Nach einer Störung des Gleichgewichtes kehrt das elektronische System durch solche Streuprozesse ins Gleichgewicht zurück. Der elektrische Widerstand eines Materials ist dabei ein makroskopisch messbarer Effekt, der durch diese Stoßprozesse vermittelt wird. Die Relaxationsdynamik läuft in Metallen auf einer Zeitskala von typischerweise 10^{-15} s bis 10^{-11} s ab.

Über Leitfähigkeits- bzw. Transportmessungen hinaus sind die Relaxationszeiten durch die technische Entwicklung der Kurzpulslaser [Fre95, Bac98] auch direkt in der Zeitdomäne experimentell zugänglich geworden. Dabei dienen Laser nicht nur als Instrument zur Initiation der elektronischen Anregung, sondern auch als empfindliche Sonde der Elektronendynamik [Wol97]. Bei der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) wird das elektronische System eines Festkörpers an seiner Oberfläche angeregt und nach definierten Verzögerungszeiten abgefragt („Pump-Probe“-Prinzip). In der Abfolge der Photoemissionsspektren zu verschiedenen Anregungs-Abfrage-Verzögerungszeiten kann dann die Relaxation der elektronischen Verteilung nachverfolgt werden.

Die Relaxationszeit τ eines angeregten Ladungsträgers ist durch die Elementarprozesse Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung und Streuung an Defekten bestimmt. Nach der Matthiessenschen Regel ist die resultierende Relaxationsrate durch die Summe der Raten einzelner Streuprozesse gegeben:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-Defekt}}. \quad (1.1)$$

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum Verständnis der Relaxationsdynamik angeregter Elektronen und Löcher an Metall- und Halbmetall-Oberflächen leisten. Es wurden Modellsysteme ausgewählt, an denen einzelne Fragestellungen und Relaxationsprozesse getrennt betrachtet werden sollen. Ein Schwerpunkt der Arbeit besteht in der Untersuchung der Dynamik von Anregungen direkt um das Fermi-Niveau herum, da

sich die für die elektrische oder thermische Leitfähigkeit von Metallen bzw. für die Supraleitung maßgebenden Streu- und Kopplungsprozesse gerade in diesem Energiebereich abspielen. Zentrale Fragestellungen sind:

- Welchen Einfluss haben die elektronische Struktur bzw. Anisotropien der Bandstruktur eines Materials auf die Elektron-Elektron-Streuzeiten?
- Wie kann die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung für niederenergetische Elektronen mittels zeitaufgelöster Photoemission bestimmt werden?
- Welchen Beitrag haben Oberflächen-Defekte auf die Relaxation elektronischer Zustände an der Kristalloberfläche? Können sie zur Relaxation von Anregungen beitragen, selbst wenn sie nur als Partner für elastische Streuprozesse dienen?
- Im Gleichgewicht entspricht die elektronische Verteilung einer Fermi-Dirac-Funktion. Welche Form hat eine optisch angeregte Verteilung? Wie entwickelt sie sich nach der Anregung, wenn die einzelnen Relaxationsprozesse in Konkurrenz zueinander stehen?

Die Arbeit gliedert sich entsprechend diesen Fragen und anhand der zu ihrer Beantwortung untersuchten Modellsysteme Graphit, Magnesiumdiborid, Kohlenstoff-Nanoröhren, Kupfer(111) und Silber(111).

In einem freien Elektronengas werden die durch Elektron-Elektron-Streuung begrenzten Lebensdauern angeregter Elektronen durch die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten [Noz99] beschrieben. In einem periodischen Potential weichen die elektronischen Zustände jedoch von einem freien Elektronengas ab und bilden Bloch-Wellen. Zustände gleicher Energie, aber mit unterschiedlichem Wellenvektor, können für Kristallelektronen, im Gegensatz zu freien Elektronen einer Fermi-Flüssigkeit, voneinander abweichende Lebensdauern besitzen. Solche Anisotropien der Quasiteilchen-Lebensdauern wurden durch Selbstenergie-Rechnungen für die Elemente Aluminium und Beryllium vorhergesagt [Sch99, Cam00], konnten experimentell jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Bandstruktur von Graphit erwartet man auch hier, wie in der theoretischen Arbeit [Gon96] berichtet, eine deutliche Abweichung der e - e -Dynamik von der eines freien Elektronengases. Kapitel 4 berichtet über eine eingehende Untersuchung der Elektronendynamik in Graphit. Die Experimente schließen eine Studie des Einflusses von Defekten an der Oberfläche auf die Elektronendynamik ein.

Magnesiumdiborid stellt ein interessantes Testsystem für die Untersuchung der Elektron-Gitter-Wechselwirkung dar (Kapitel 5). Im Frühjahr 2001 wurde erstmals berichtet, dass das Material bei einer Sprungtemperatur von 39 K in die supraleitende Phase übergeht [Nag01]. Eine der Kernfragen war dabei, ob der die Supraleitung vermittelnde Mechanismus mehr dem der klassischen BCS- oder dem der keramischen Supraleiter (Kuprate) ähnelt. Entscheidend zur Klärung dieser Frage sollte eine Bestimmung der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke beitragen können, um zu entscheiden,

ob diese die Bildung von Cooper-Paaren vermitteln kann und zu der für einen BCS-Supraleiter vergleichsweise hohe Sprungtemperatur führen kann. Neben diesem System mit einer möglicherweise starken Elektron-Phonon-Kopplung wurde eine Probe aus Kohlenstoff-Nanoröhren untersucht (Kapitel 6). Transportmessungen an metallischen Nanoröhren berichten von Streulängen über $1\ \mu\text{m}$ [Fra98,Bac00] und deuten auf eine sehr schwache Kopplung hin. Der Ansatz zur Messung der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke besteht darin, in einem 2PPE-Experiment das Gleichgewicht zwischen Elektronen und dem Gitter zu stören, indem das Elektronengas optisch angeregt wird, und darin, anschließend den Energieübertrag vom Elektronengas an das Gitter zu beobachten.

Die Ergebnisse der Zwei-Photonen-Photoemission an Graphit ließen bislang v. a. die Frage offen, warum die Form der optisch angeregten Ladungsträgerverteilung in den Photoemissionsspektren asymmetrisch bezüglich des Fermi-Niveaus erschien, d. h., warum Elektronen- und Lochverteilung durch die Photoemissionsspektren als scheinbar unterschiedlich stark angeregt abgebildet wurden. Die Form der optisch angeregten Besetzungsfunktion der elektronischen Zustände um das Fermi-Niveau wird in Kapitel 7 detailliert untersucht und hinsichtlich deren Abweichung von einer Gleichgewichts-Fermi-Dirac-Verteilung diskutiert. Als Referenzsystem mit einfacher elektronischer Struktur sollte daraufhin die Dynamik angeregter Ladungsträger an einer Kupfer(111)-Oberfläche untersucht werden.

Als ein System, in dem die unterschiedlichen Relaxationsprozesse vermutlich in direkter Konkurrenz zueinander stehen, wurde der Shockley-Oberflächenzustand auf einer Silber(111)-Oberfläche ausgewählt (Kapitel 8). Bei dessen Bindungsenergie von $E_B < 63\ \text{meV}$ für $T > 30\ \text{K}$ [Rei01] könnte die Relaxation neben der e - e -Streuung auch maßgeblich durch die e - ph -Streuung bestimmt sein.

Das abschließende Kapitel 9 berichtet von einer Vorarbeit für Experimente zur gezielten Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften an Oberflächen durch Adsorbate. Um ein grundlegendes Verständnis der Adsorptionseigenschaften auf Nanorohr-Proben aufzubauen, wurden Adsorptions- und Desorptionsexperimente von Inertgasen (Xe, SF₆, Methan) auf Nanoröhren durchgeführt.

Den Untersuchungen der oben angesprochenen Themen ist eine kurze Einführung über die Relaxationsdynamik photoangeregter Elektronen und Löcher an Metall-Oberflächen, eine Erklärung der wichtigsten experimentellen Methode, der Zwei-Photonen-Photoemission, sowie eine Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experimentes vorangestellt.

