

2 Relaxationsdynamik photoangeregter Elektronen

Um Relaxationsprozesse elektronischer Anregungen zu studieren, muss das elektronische System zunächst gestört werden. In den hier vorgestellten Zwei-Photonen-Photoemissions-Experimenten (2PPE) geschieht dies durch einen ultrakurzen Laserpuls im (sichtbaren) Spektralbereich. Ein zweiter, zeitverzögerter Laserpuls bildet die Elektronenverteilung an der Oberfläche in ein Photoemissionsspektrum ab und erzeugt gewissermaßen „Momentaufnahmen“ des elektronischen Systems. Die zeitliche Entwicklung der angeregten Elektronenverteilung spiegelt dann das Relaxationsverhalten wider. In elektronischen Systemen von Metallen findet die hier analysierte Dynamik auf einer Zeitskala von etwa 10^{-11} s bis 10^{-14} s statt. Die Dauer der optischen Anregungs- und Abfrage-Laserpulse muss mit den schnellsten zu betrachtenden Prozessen vergleichbar oder kürzer sein, um diese zu untersuchen.

2.1 Theoretische Grundlagen

In Abb. 2.1 ist schematisch dargestellt, wie ein Anregungspuls bei der Wechselwirkung mit der Probe innerhalb der optischen Eindringtiefe Elektron-Loch-Paare erzeugt. Das Gleichgewicht des Elektronengases wird gestört, und die elektronische Besetzungsfunktion weicht von der Fermi-Dirac-Verteilung ab (siehe Abb. 2.1). Es entsteht eine angeregte Elektronenverteilung und eine entsprechende Lochverteilung.

Die Anregungen können über Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung und Streuung an Defekten relaxieren. Durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung verlieren Elektronen Energie an Elektronen aus dem Fermi-See. Gleichzeitig streuen angeregte Elektronen untereinander, so dass Elektronen mit größerer Energie als die der optisch angeregten Elektronen zurückbleiben. Das System strebt der wahrscheinlichsten Energieverteilung zu, welche durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben wird – das Elektronengas „thermalisiert“ [Fan92a, Fan92b]. Gleichzeitig verliert das Elektronengas durch inelastische Elektron-Phonon-Streuung Energie an das Gitter und kühlt sich ab.

In Graphit und Nanoröhren (siehe Kapitel 4 und 6) finden die Thermalisierung und die Abkühlung des Elektronengases auf zwei deutlich getrennten Zeitskalen statt, wie auch für Abbildung 2.1 angenommen. In Graphit und Nanoröhren erreicht das Elektronengas innerhalb von 0,5 ps nach der Anregung weitgehend¹ eine thermische Verteilung,

¹Die Elektronenverteilung nähert sich asymptotisch einer Gleichgewichtsverteilung an, d.h., die Thermalisierung ist nie abgeschlossen. Nach 0,5 ps gleicht die Elektronenverteilung im Rahmen der Messgenauigkeit weitgehend einer Fermi-Dirac-Verteilung.

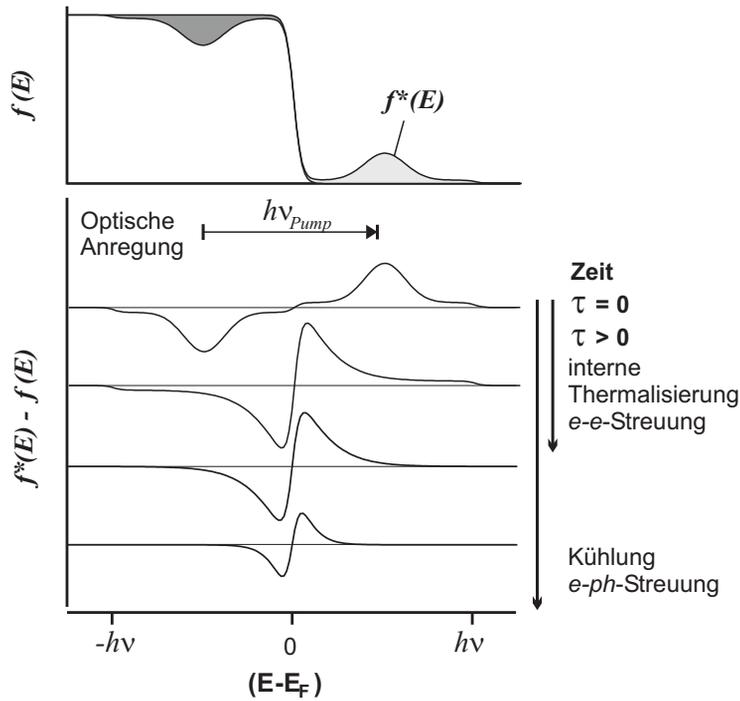


Abbildung 2.1: Relaxation einer laserangeregten Elektronenverteilung (schematisch). Der obere Teil skizziert die angeregte Verteilungsfunktion $f^*(E)$ und die Gleichgewichtsverteilung $f(E)$ mit den resultierenden Elektronen- (hell schattiert) und Lochverteilungen (dunkel schattiert). Der untere Teil skizziert die Relaxation der Differenzverteilung $f^*(E) - f(E)$.

wohingegen die Abkühlung auf die Gittertemperatur mehrere Pikosekunden in Anspruch nimmt (siehe Abschnitt 4.2.3).

Betrachtet man nicht die gesamten Elektronenverteilungen, sondern die Relaxation bei einer bestimmten Energie bezüglich des Fermi-Niveaus, also die Relaxationszeit τ , setzt sich die Gesamt-Relaxationszeit aus Beiträgen aller einzelnen Prozesse zusammen:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-Defekt}}. \quad (2.1)$$

Die Streuung an Defekten ist vornehmlich elastisch, weil die Ladungsträger in der Regel nicht genug Überschuss-Energie besitzen, um einen diskreten elektronischen Übergang in einem Defektatom anzuregen. Hingegen kann der Impuls, den ein Defekt zu einem Streueignis beiträgt, Auswirkungen auf die Elektron-Elektron-Streuquerschnitte haben (Abschnitt 4.3.4).

Die direkte Rekombination von Elektronen und Löchern unter Aussendung eines Photons findet auf einer Zeitskala von Nanosekunden statt und hat auf die vorgestellten Experimente keinen messbaren Einfluss [Dem96].

Der ballistische Transport ist keine Relaxation im engeren Sinne, weil Ladungsträger dadurch ihren Zustand $|E, \mathbf{k}\rangle$ nicht ändern. Jedoch kann der Transport zu einer Abnahme der Elektronenpopulation im Detektionsvolumen der Photoemission führen und wie eine Relaxation gemessen werden [Aes96]. Der Transporteffekt senkrecht zur Oberfläche ist in den untersuchten Schicht-Systemen auf Grund experimenteller Bedingungen und in zweidimensionalen Oberflächenzuständen vermutlich nur von untergeordneter Bedeutung. Eine Ausnahme bildet die Kupfer(111)-Oberfläche, für die eine genauere Diskussion notwendig ist. Der Transport parallel zur Oberfläche bewirkt keine Abnahme des 2PPE-Signals, weil die angeregten Ladungsträger während der relevanten Pump-Abfrage-Zeiten

um eine Pikosekunde nur Strecken zurücklegen ($\sim 1 \mu\text{m}$ bei $v_F = 10 \text{ \AA/fs}$), die im Vergleich mit dem Strahldurchmesser auf der Probe ($> 100 \mu\text{m}$) klein sind.

Im Folgenden werden die Modelle, die der Diskussion der beiden zentralen Relaxationsmechanismen Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung und der Bestimmung der Relaxationszeiten zugrunde liegen, kurz erläutert.

2.1.1 Elektron-Elektron-Streuung

Qualitativ ist der Streuquerschnitt eines angeregten Elektrons mit einem weiteren Elektron durch die Zahl der möglichen Streupartner und möglichen Endzustände für beide Elektronen nach dem Streueignis, das sog. „Phasenraumvolumen“, und durch die Stärke der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung bestimmt.

Ein angeregtes Elektron mit Impuls \mathbf{k}_1 streut mit einem Elektron aus dem Fermi-See mit Impuls \mathbf{k}_2 (siehe Abbildung 2.2). Die maximale Energie, die auf das zweite Elektron übertragen werden kann, ist ΔE , die Differenz zwischen Anfangs- und Endzustand des angeregten Elektrons. Auf Grund des Pauli-Prinzips können beide Elektronen nach dem Streueignis bei $T = 0$ nur in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus E_F streuen. Als Streupartner stehen also nur Elektronen aus dem Energieintervall $[(E_F - \Delta E), (E_F)]$ zur Verfügung. Je niedriger die Energie des angeregten Elektrons ist, desto kleiner ist das Phasenraumvolumen und umso geringer ist die Streurrate. Neben der Energieerhaltung muss die Impulserhaltung $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$ erfüllt sein und schränkt die möglichen Streuprozesse ein.

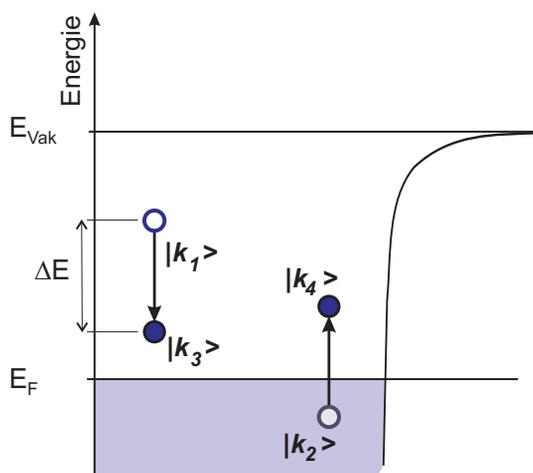


Abbildung 2.2: Anfangs- und Endzustände bei der Elektron-Elektron-Streuung.

Einerseits steigt das Phasenraumvolumen für ein Streueignis mit der Elektronendichte in einem System an. Andererseits sinkt die Abschirmlänge der Ladungen mit der Elektronendichte, und der effektive Coulomb-Wechselwirkungsterm wird kleiner. Trotz eines größeren Phasenraumvolumens kann eine starke Abschirmung von angeregten Ladungen also zu einer geringen Streurrate führen und umgekehrt.

Für den einfachen Fall eines dreidimensionalen freien Elektronengases umschreibt die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten (FLT) diesen Zusammenhang mathematisch [Noz99].

Eine Fermi-Flüssigkeit ist nach Landau ein System von wechselwirkenden Fermionen. Begrifflich geht es hier nicht um Einelektronenzustände, also Elektronen oder Löcher, sondern um Quasiteilchen. Ein Quasiteilchen ist eine Anregung im wechselwirkenden System unter der Berücksichtigung der Veränderung des Vielteilchensystems durch die Anregung eines Elektron-Loch-Paares.² Den Ausgangspunkt zur Berechnung der Quasiteilchen-Lebensdauer nach der FLT bildet die Übergangsrate Γ_{nm} zwischen einem Zustand m in einen Zustand n in der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung (Fermis Goldene Regel):

$$\Gamma_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_n - E_m) |\langle \Psi_n | V | \Psi_m \rangle|^2. \quad (2.2)$$

Dabei sind Ψ_i die Wellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand und V das Wechselwirkungs-Potential. Für den betrachteten Streuprozess (Impulse $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \rightarrow \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$) erhält man die Gesamtübergangsrate Γ durch die Integration über alle möglichen besetzten Anfangszustände des Streupartners \mathbf{k}_2 und über alle möglichen unbesetzten Endzustände \mathbf{k}_3 oder \mathbf{k}_4 . Der jeweils andere Wellenvektor des Endzustandes ist durch den Impulserhaltungssatz festgelegt.

$$\Gamma_{\mathbf{k}_1 \rightarrow \mathbf{k}_3} \propto \int_{\mathbf{k}_2 \text{ besetzt}} \int_{\mathbf{k}_4 \text{ unbesetzt}} \delta(E_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} - E_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}) |\langle \Psi_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} | V | \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} \rangle|^2 d\mathbf{k}_3 d\mathbf{k}_4. \quad (2.3)$$

Zur Auswertung setzt man für das spezielle System noch die Dispersionsrelation in der Umgebung der Fermi-Energie, die Zweiteilchenwellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und den Störungs-Hamilton-Operator $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ unter Berücksichtigung der Abschirmung einer Störladung ein.

Für ein freies Elektronengas in drei Dimensionen lautet das Ergebnis bei $T = 0$ [Noz99, Wol98]:

$$\tau_{e-e} = \Gamma^{-1} = a \cdot n^{5/6} \left(\frac{1}{E - E_F} \right)^2 \quad (2.4)$$

$$\text{mit : } a = 16\pi^{1/6} 3^{5/6} \hbar^4 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 m^3}}, \quad (2.5)$$

und der Elektronendichte n . Charakteristisch für das Ergebnis ist die Proportionalität der Lebensdauer τ_{e-e} zu $(E - E_F)^{-2}$, die u. a. durch 2PPE-Experimente an Silber-(110)-Oberflächen und Tantal(poly) weitgehend bestätigt wurde [Wol98, Kno96].

Die Lebensdauer der Quasiteilchen nimmt für niedrige Energien zum Fermi-Niveau hin zu und divergiert bei E_F . Bei endlichen Temperaturen flacht die Lebensdauer-Kurve zum Fermi-Niveau hin ab [Noz99]. Die quantitative Gültigkeit des Modells freier Elektronen für Kupfer wird von Petek *et al.* diskutiert [Pet97]; im Besonderen sei auf die Rolle der stark lokalisierten d-Band-Elektronen mit hoher Zustandsdichte hingewiesen [Cao97].

Das Modell des freien Elektronengases versagt jedoch bei der Beschreibung der Elektronendynamik in komplizierteren Bandstrukturen, wie Graphit, Nanoröhren und Magnesiumdiborid. Diese Systeme sind jedoch über Selbstenergie-Rechnungen [Ech00, Spa01b, Kli00] zugänglich.

²Im Folgenden werden die Begriffe Elektronen und Löcher synonym für Quasiteilchen verwendet.

2.1.2 Elektron-Phonon-Streuung

Durch die Auslenkung eines Ionenrumpfes oder Atoms aus der Gleichgewichtslage verändert sich die Ladungsverteilung der Ionenrümpfe, gleichbedeutend mit einer Modifikation der lokalen elektronischen Struktur. Im umgekehrten Fall werden Gitteratome durch lokale Veränderungen in der elektronischen Ladungsdichte ausgelenkt. So entsteht anschaulich eine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen.

Die Beschreibung der Elektron-Phonon-Kopplung geht hier von einer „makroskopischen“ Sichtweise aus. Ein Festkörper wird im sog. Zwei-Temperatur-Modell (2TM) durch zwei unabhängige Wärmebäder (Elektronen und Phononen) behandelt, zwischen denen Energie durch Elektron-Phonon-Kopplung transferiert werden kann [Kag57, Ani74]. Die Wärmebäder sind jeweils durch eine Temperatur charakterisiert. Durch diffusiven Transport kann außerdem Energie des Elektronengases aus einem bestimmten Volumenelement abgeführt werden. Mathematisch ist das Modell in zwei gekoppelte Differentialgleichungen gefasst, die jeweils die Änderung der elektronischen Temperatur T_e bzw. der Gittertemperatur T_l wiedergeben:

$$c_e(T_e) \frac{\partial}{\partial t} T_e = D_e(T_e, T_l) \nabla_{\mathbf{r}}^2 T_e - H(T_e, T_l) + S(\mathbf{r}, t), \quad (2.6)$$

$$c_l(T_l) \frac{\partial}{\partial t} T_l = H(T_e, T_l). \quad (2.7)$$

Gleichung (2.6) beschreibt die Änderung der Energiedichte im Elektronengas über dessen spezifische Wärmekapazität c_e und die zeitliche Änderung der Temperatur. Der erste Term drückt den Energieverlust durch Diffusion aus dem behandelten Volumenelement aus, wobei D_e die Diffusionskonstante der Elektronen ist. Der Term $S(\mathbf{r}, t)$ in Gl. (2.6) berücksichtigt die optische Anregung des Elektronengases, und die Funktion $H(T_e, T_l)$ repräsentiert den Energietransfer zwischen Elektronen und Gitter als Funktion beider Temperaturen. $H(T_e, T_l)$ ist eine pro Zeit abgegebene Energiedichte. Das Gitter erwärmt sich entsprechend durch die zugeführte Energiedichte, jedoch kann die Temperatur-Erhöhung des Gitters wegen der, im Vergleich zum Elektronengas, hohen Wärmekapazität des Gitters ($c_l \gg c_e$) häufig vernachlässigt werden. Der phononische Wärmetransport wird wegen des geringen Beitrages zum Energietransport, der sich auch in der geringen phononischen Wärmeleitung in Metallen äußert, vernachlässigt.

Der Beschreibung mittels Temperaturen liegt die Annahme zugrunde, dass sich sowohl das Wärmebad der Elektronen als auch die Gitterschwingungen für sich betrachtet im Gleichgewicht befinden, also bereits thermalisiert sind. Die elektronische Verteilungsfunktion ist dann eine Fermi-Dirac-Verteilung mit $\mu = E_F$:

$$f_{FD}(E, T_e) = \left(e^{\frac{E - E_F}{k_B T_e}} + 1 \right)^{-1}, \quad (2.8)$$

und die phononische Besetzungsfunktion wird durch eine Bose-Einstein-Verteilung gegeben:

$$n(\mathbf{q}, T_l) = \left(e^{\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{k_B T_l}} - 1 \right)^{-1}. \quad (2.9)$$

Findet in einem System kein Wärmetransport durch Diffusion statt, ändert sich die elektronische Temperatur nach der optischen Anregung und Thermalisierung im Zwei-Temperatur-Modell nur durch den Energieübertrag $-H(T_e, T_l)$ über Elektron-Phonon-Kopplung an das Gitter:

$$c_e(T_e) \frac{\partial}{\partial t} T_e = -H(T_e, T_l). \quad (2.10)$$

Eine in dieser Arbeit vorgestellte Methode zur Messung der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung mittels Zwei-Photonen-Photoemission beruht nun auf der Messung von der zeitlichen Entwicklung der Energiedichte $c_e \frac{\partial}{\partial t} T_e$ auf der linken Seite von Gl. (2.10). Aus der Energietransfer-Rate auf der rechten Seite kann dann eine Kopplungsstärke abgeleitet werden. Ist das Elektronengas nicht thermalisiert, versagt die Charakterisierung über eine Temperatur. Die Energiedichte der Anregung des Elektronengases wird dann direkt aus der spektralen Funktion in den Photoemissionsspektren ermittelt (siehe 5.2).

Vom Elementarprozess zum Energietransfer

Der Energietransfer-Term $H(T_e, T_l)$ kann berechnet werden, indem man über alle Einzelereignisse, die zu einer Energieänderung des Elektronengases führen, summiert:

$$H(T_e, T_l) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} (W_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{em} - W_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{abs}). \quad (2.11)$$

Darin sind $W_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{em/abs}$ die Streuraten für die Emission/Absorption eines Phonon der Energie $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$. Die Summation läuft für jede Phononenmode über alle möglichen Elektronenzustände \mathbf{k} und Phononenimpulse $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$. Eine Möglichkeit, die Übergangsraten zu berechnen, bietet die Störungstheorie:

$$W_{\mathbf{q}, \mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{em/abs} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | H_{e-ph} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}} \pm \hbar \omega_{\mathbf{q}}), \quad (2.12)$$

mit $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$ und \pm für die Emission bzw. Absorption eines Phonons. Entscheidend ist die Form des Störoperators H_{e-ph} , für den z. B. das „rigid ion model“ ein einfacher Ansatz ist [Mad96]. Im Debye-Modell – lineare Dispersion der longitudinalen akustischen Phononen bis zu einem Maximalwert $\hbar \omega_D = k_B \Theta_D$ – ist der Energieübertrag zwischen den Elektronen und Phononen [Kag57, Gro95]:

$$H(T_e, T_l) = F(T_e) - F(T_l), \quad (2.13)$$

$$\text{wobei } F(T) = 4g_{\infty} \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \text{ ist.} \quad (2.14)$$

Hochtemperaturnäherungen

Mit der Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion nach [Gro92]:

$$g(T) := \frac{dF}{dT} = 4g_\infty \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^5 e^{x\Theta_D/T}}{(e^{x\Theta_D/T} - 1)^2} dx \quad (2.15)$$

gilt im Limit von $T_e - T_l \ll T_l$ folgende Näherung:

$$H(T_e, T_l) = g(T_l)(T_e - T_l). \quad (2.16)$$

Bei $T_l \approx \Theta_D$ sättigt die Kopplungsfunktion mit steigender Gittertemperatur, und der Energietransfer vereinfacht sich bei $T_l \gg \Theta_D$ zu:

$$H(T_e, T_l) = g_\infty(T_e - T_l) \quad (2.17)$$

Für Metalle gilt die Beziehung $g_\infty = 3\gamma\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle/\pi k_B$ zwischen g_∞ und dem Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ mit dem mittleren Quadrat der Phononenfrequenz $\langle\omega^2\rangle$ und der Wärmekapazität des Elektronengases $c_e = \gamma \cdot T_e$ [Gus98].

Tieftemperaturnäherung

Für im Vergleich zur Debye-Temperatur $T_e, T_l \ll \Theta_D$ kleine Temperaturen gilt nach Gleichung (19) aus der Arbeit von Allen [All87]:

$$H(T_e, T_l) = \gamma \frac{144 \zeta(5) k_B}{\pi \hbar} \frac{\lambda}{\Theta_D^2} (T_e^5 - T_l^5), \quad (2.18)$$

wobei $\zeta(5) = 1.034$ und λ ein Elektron-Phonon-Kopplungs-Parameter sind. Gleichung (2.18) ist unter der Annahme hergeleitet, dass die sog. Eliashberg-Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2 F(\omega)$ gleich $\lambda(\omega/\Theta_D)^2$ gesetzt werden kann. Für kleine Phononenfrequenzen ω ist dies nach [All87] in Metallen möglich. Die Energiedichte im Elektronengases ist $n = \frac{1}{2}\gamma T_e^2$ mit dem Sommerfeld-Koeffizienten γ der elektronischen Wärmekapazität.

Der Parameter λ („electron phonon mass enhancement parameter“) drückt die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke in einer Mittelung über das gesamte System aus. In detaillierteren Modellen kann die Kopplungsstärke als Funktion von Energie und Impuls berechnet werden [Cho02b].

Supraleitung

Die Verbindung zwischen der Elektron-Phonon-Kopplungsstärke λ und der Supraleitungssprungtemperatur stellt McMillan auf der Basis der BCS-Theorie her [McM68]:

$$T_C = \frac{\Theta_D}{1,45} \left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62 \cdot \lambda)} \right), \quad (2.19)$$

mit μ^* als Coulomb-Pseudopotential, das die repulsive Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt.

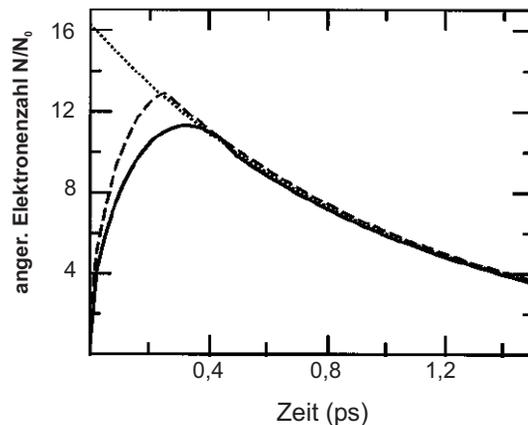
2.1.3 Elektronenverteilungen

Die Dynamik einer Nicht-Gleichgewichts-Elektronenverteilung f^* kann durch eine Boltzmann-Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial f^*}{\partial t} = \left(\frac{\partial f^*}{\partial t} \right)_{e-e} + \left(\frac{\partial f^*}{\partial t} \right)_{e-ph}. \quad (2.20)$$

Die beiden Terme auf der rechten Seite der Gleichung repräsentieren jeweils die Änderungen der Verteilung durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen. Die Änderungen durch die einzelnen Elementarprozesse erhält man durch Summation über alle möglichen Ereignisse im Rahmen der Störungsrechnung (wie oben). Am Beispiel von Gold führen Gusev und Wright [Gus98] die Rechnung für Metalle bei geringen Anregungsbedingungen ($T_e - T_l \ll T_l$) durch. Exemplarisch sei ihr Ergebnis für die Zahl angeregter Elektronen während der Thermalisierungsphase unter der Vernachlässigung von Transporteffekten gezeigt.

Abbildung 2.3: Zahl angeregter Elektronen (N/N_0) nach einer als instantan gedachten Anregung; Daten aus [Gus98]. Im Vergleich stehen das Zwei-Temperatur-Modell (gepunktete Linie), Elektronensysteme mit 0,25 ps (gestrichelte Kurve) bzw. 0,5 ps (durchgezogene Kurve) Thermalisierungszeit.



Der Vergleich zwischen dem Zwei-Temperatur-Modell und den Rechnungen von Gusev *et al.* verdeutlicht den Effekt der internen Thermalisierung im Elektronengas. Im 2TM sinkt die Gesamtintensität der elektronischen Anregung mit der Zeit stetig ab, da hier keine Kaskadeneffekte berücksichtigt sind. Unter Berücksichtigung von Sekundärelektronen (Auger-Elektronen) steigt die Zahl erst an und erreicht etwa bei der von Gusev definierten Thermalisierungszeit ein Maximum.

2.2 Messung durch Zwei-Photonen-Photoemission

Die elektronische Struktur von Festkörpern und Oberflächen kann durch diverse elektronenspektroskopische Methoden untersucht werden. Dazu zählen z. B. Photoemission, inverse Photoemission und Zwei-Photonen-Photoemission.

Photoemission (PE) dient zur Untersuchung der elektronischen Struktur von besetzten Zuständen sowie normalerweise unbesetzter Zustände oberhalb des Vakuumniveaus [Hüf95]. Zustände knapp über dem Fermi-Niveau bis $6k_B T$ sind durch deren thermische Besetzung zugänglich [Gre97]. Mit inverser Photoemission spektroskopiert man

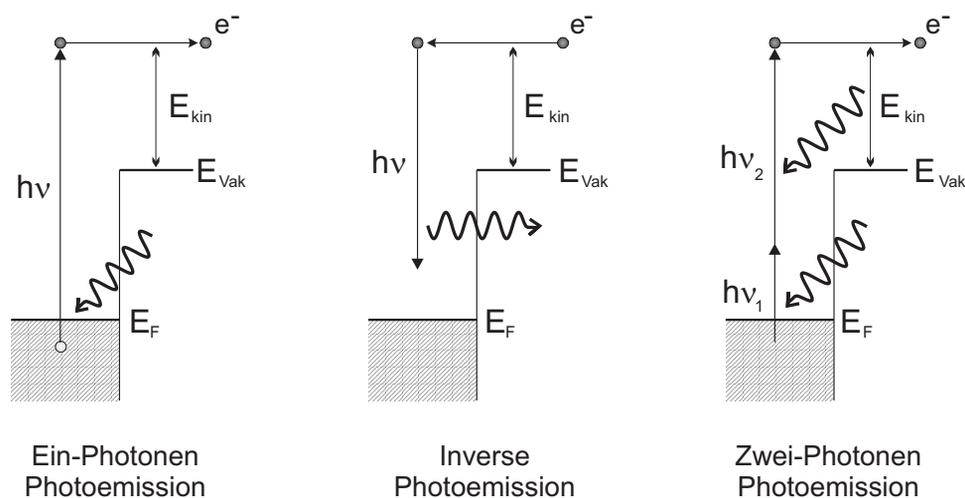


Abbildung 2.4: Eine Auswahl von Methoden der Elektronenspektroskopie an Oberflächen.

die unbesetzten Zustände an einer Festkörperoberfläche. Die Energieauflösung dieser Methode ist jedoch im Vergleich zu Ein- und Zwei-Photonen-Photoemission unterlegen. Die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) vereint einen großen Teil der Möglichkeiten beider Methoden mit der Option zur zusätzlichen „Echtzeit“-Beobachtung der Dynamik angeregter Zustände. Bei der 2PPE regt ein Pump-Photon ein Elektron in einen unbesetzten Zwischenzustand über der Fermi-Energie E_F an, und ein zweites Abfrage-Photon regt das Elektron weiter über das Vakuumniveau E_{Vak} an. Es hat genügend Energie, um die Probe zu verlassen, und es kann nach der Emission energie- und winkelaufgelöst detektiert werden. Entsprechend der Zustandsdichte und den Übergangsmatrixelementen gibt das Photoemissionsspektrum die elektronische Struktur zum Zeitpunkt des Abfragepulses wieder.

Die ersten 2PPE-Experimente wurden vor 20 Jahren veröffentlicht [Wil82]. Nach intensiven Untersuchungen der vergleichshalber langsamen Dynamik in Halbleitern [Hai95] wurde die Elektronendynamik an Metalloberflächen, z. B. [Wol97, Pet97, Her96, Ber02, Höf97] und an adsorbatbedeckten Oberflächen z. B. [Hot99b, Ge 00] Gegenstand der Experimente. Weitere Gebiete, die mit 2PPE untersucht werden, sind u. a. die Solvatisierung von Elektronen in Adsorbatschichten und die Lokalisierung elektronischer Anregungen [Gah02b, Mil02, Ge 00]. Die Dynamik im Energiebereich direkt um das Fermi-Niveau ($|E - E_F| \leq 0,1 \text{ eV}$) ist hingegen mit zeitaufgelöster Photoemission bislang kaum untersucht worden.

Üblicherweise wird die Photonenenergie des Abfrage-Photons kleiner als die Austrittsarbeit der Probe gewählt, um die direkte Ein-Photonen-Photoemission zu vermeiden. Indem die Photonenenergie des Abfrage-Photons aber so gewählt wird, dass sie die Austrittsarbeit um ca. $0,2 \text{ eV}$ übersteigt, können in unseren Experimenten auch elektronische Zustände bis $\sim 0,2 \text{ eV}$ unter dem Fermi-Niveau spektroskopiert werden [Moo99]. So werden vor allem auch die Form und Breite der Fermi-Kante im Spektrum mit abgebildet. Die Idee zu diesen Experimenten geht auf Fann *et al.* zurück,

die die Nicht-Gleichgewichts-Elektronenverteilungen in einem Goldfilm untersucht haben [Fan92a, Fan92b].

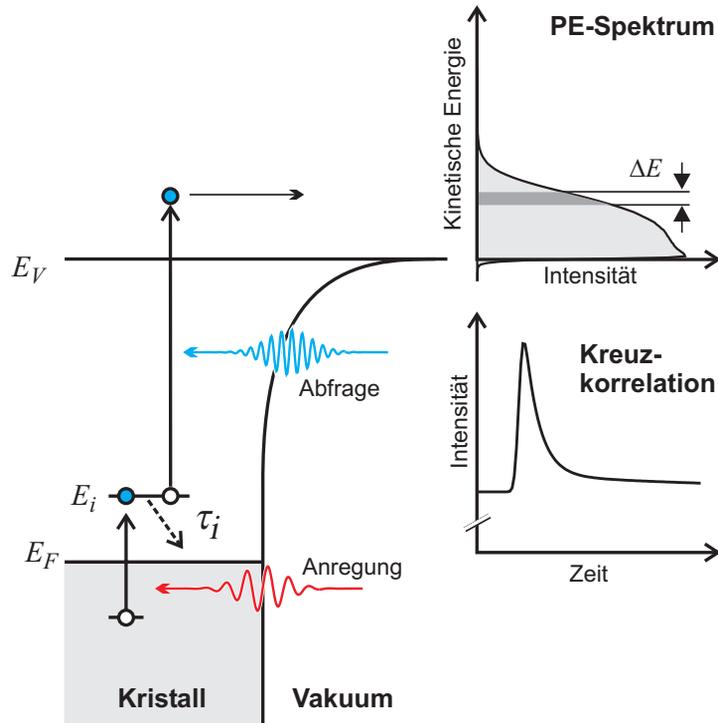


Abbildung 2.5: Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission.

Das Prinzip der zeitaufgelösten 2PPE ist Inhalt der Abbildung 2.5. Benutzt man zur Anregung und Abfrage ultrakurze Laserpulse und führt eine definierte Verzögerungszeit zwischen den Pulsen ein, so kann man die zeitliche Entwicklung der Elektronenpopulation in den Zwischenzuständen vermessen. Der Pumpimpuls regt eine Nicht-Gleichgewichts-Elektronenverteilung an. Elektronen in den Zwischenzuständen E_i relaxieren über die oben besprochenen Streuprozesse mit einer charakteristischen Zeit τ_i . Ein zweiter Laserpuls emittiert Elektronen aus den Zwischenzuständen und bildet die elektronische Verteilung im Photoelektronen-Spektrum ab. Für eine zeitaufgelöste Messung werden Photoemissionsspektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten τ zwischen Pump- und Abfragepuls aufgenommen.

Zur Auswertung der Messungen bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Zum einen analysiert man die spektrale Verteilung von Photoelektronenspektren, jeweils für eine bestimmte Verzögerungszeit. Die Merkmale im Spektrum geben Auskunft über die energetische Lage von Zuständen sowie die Verteilung von angeregten Elektronen und Löchern. Aus der Breite der Fermi-Kante kann man in einem thermalisierten System z. B. die Temperatur des Elektronengases bestimmen. Die Energie der Zwischenzustände bezüglich des Fermi-Niveaus als Referenzwert der Probe ist:

$$E - E_F = E_{kin} + \Phi - h\nu_{Abfrage}, \quad (2.21)$$

mit der Austrittsarbeit Φ und der Laserfrequenz des Abfragepulses $\nu_{Abfrage}$. Je nach Wahl der Photonenenergien unterscheidet man zwei Fälle: Entweder haben Anregungs- und Abfragepulse die gleiche Photonenenergie und Polarisation (Autokorrelations-Experiment), oder sie weichen voneinander ab (Kreuzkorrelations-Experiment). In einem Zwei-Farben Experiment ist in einem Spektrum nicht immer eindeutig zu entscheiden, welcher Puls als Pumpuls und welcher Puls zur Abfrage dient. Entsprechend gibt es für die Rückrechnung auf die Zwischenzustandsenergie zwei Möglichkeiten.

Alternativ zur Auswertung der Spektren beobachtet man die Intensität, also die elektronische Population in einem schmalen Energieintervall als Funktion der Verzögerungszeit τ . Aus dem Abfall (oder Anstieg) einer solchen Kreuzkorrelation kann man die für die Relaxation charakteristischen Zeiten τ_i extrahieren. Da die Relaxationszeiten von zwei energetisch separierten Zwischenzuständen i. Allg. voneinander abweichen, kann man mit Hilfe der Kreuzkorrelationen auch den Anregungspfad in einem Zwei-Farben-Experiment identifizieren. Die Verwendung von unterschiedlichen Photonenenergien hebt also die zeitliche Symmetrie der Autokorrelation auf. Die Relaxationszeiten steigen in einem Kontinuum von Zuständen i. d. R. mit abnehmender Zwischenzustandsenergie an. Trifft der Puls niedrigerer Photonenenergie vor dem Puls höherer Photonenenergie auf die Probe, resultiert ein zu positiven Pump-Abfrage-Verzögerungszeiten abfallendes Signal von den niederenergetischen Zwischenzuständen mit höherer Relaxationszeit und umgekehrt.

Interpretation der Photoemissionsspektren

Im Folgenden wird das Photoemissionsspektrum als Abbild der Elektronenverteilung im Festkörper zu einer bestimmten Zeit τ nach der Anregung interpretiert. Hierbei geht man davon aus, dass die Übergangsmatrixelemente und die Photoemissionsquerschnitte über den betrachteten Energiebereich konstant sind. Beim Vergleich von unterschiedlichen elektronischen Bändern oder von Oberflächen- mit Volumenzuständen müssten darüber hinaus die Wirkungsquerschnitte der Anregung und Emission z. B. auch auf Auswahlregeln untersucht werden.

Das Detektionsvolumen in der Photoemission wird lateral durch die Größe des Laserfokus auf der Probe bestimmt. Senkrecht zur Probenachse limitiert einmal die Eindringtiefe das Volumen, in dem Ladungsträger angeregt werden. Für die Photoemission sind aber nur Ladungsträger relevant, die die Probe auch verlassen können, d. h., die weniger als eine mittlere freie Weglänge von der Oberfläche entfernt angeregt werden. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit 5 eV Energie bezüglich der Fermi-Energie beträgt ca. 20 Monolagen [Ert85]. Im Vergleich dazu übersteigt die optische Eindringtiefe des Anregungs-Pulses niedrigerer Photonenenergie diesen Wert (siehe 4.1, [Pal85, Pal91]) und die Anregung kann hier als homogen über das Detektionsvolumen angesehen werden.

Photoemission als Thermometer

Die Besetzungsfunktion der Elektronen in einem Festkörper entspricht der Fermi-Dirac-Verteilung. Bildet man jetzt durch Photoemission die Fermi-Kante des Systems im Spek-

trum ab, kann man auch die Temperatur des Elektronengases ermitteln. Diese Methode wird in dieser Arbeit eingesetzt, um die Abkühlung des Elektronengases in Kohlenstoff-Nanoröhren und in Graphit zu beobachten. Zum Test des Verfahrens wurden die Fermi-Kanten von einer polykristallinen Goldprobe als Funktion der Proben­temperatur (thermisch geheizt) aufgenommen.

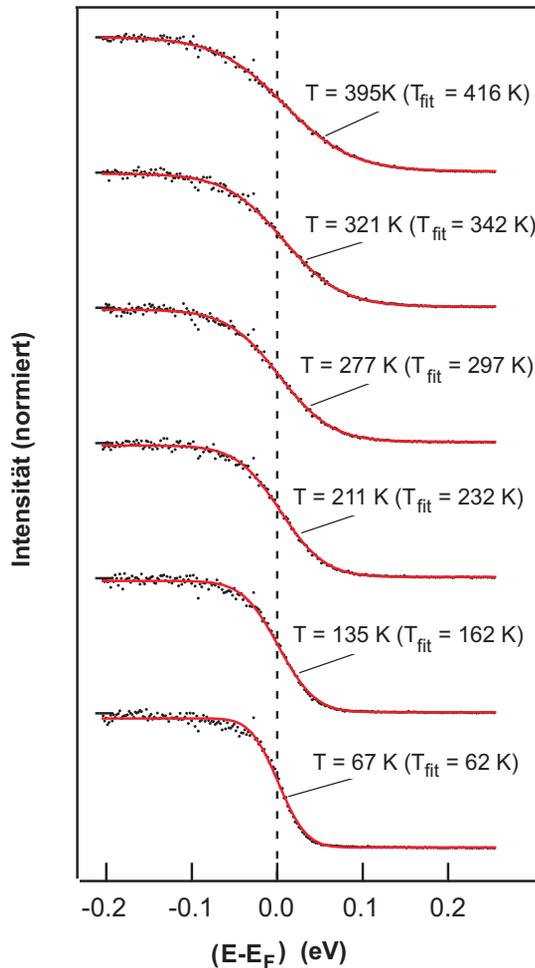


Abbildung 2.6: Photoemission als Thermometer: Fermi-Kanten von einem polykristallinen Goldfilm bei verschiedenen Temperaturen (Punkte) mit einer angepassten Fermi-Dirac-Verteilung (Linie).

Die Temperaturen aus der Anpassung (in Abbildung 2.6 in Klammern angegeben) weichen bis zu 20 % von den mit einem Thermo­element gemessenen Temperaturen ab. Bei Temperaturen um und über der Raumtemperatur ist die Abweichung mit bis zu 6,5 % geringer, weil die Breite der Fermi-Kante größer ist und der mögliche Fehler durch eine experimentelle Verbreiterung der Fermi-Kante im Vergleich geringer ist. Aus den Anpassungen wurde auch die gesamte experimentelle Verbreiterung als freier Parameter zu 50 meV ermittelt.

Abweichungen der aus den PE-Spektren ermittelten Temperaturen von der mit einem Thermo­element an der Probe gemessenen Temperaturen erkennt man im Temperaturbereich unter 100 K. Mit diesem Aufbau eignet sich die Auswertung von Photoemissionspektren also v. a. zur Messung von Elektronengas-Temperaturen ab 100 K.

Beschreibung der 2PPE-Intensität

Für diskrete Anfangs-, Zwischen- und Endzustände läßt sich die Zwei-Photonen-Photoemission durch Drei-Niveau-Systeme beschreiben. Die Population der Zustände wird im Rahmen der Dipolnäherung durch die optischen Bloch-Gleichungen beschrieben [Lou73, Her96]. Sind die Dephasierungszeiten der Kohärenzen klein gegen die Laserpulsbreite, können die optischen Bloch-Gleichungen durch ein klassisches Ratenmodell angenähert werden [Lou73].

Es ist zu beachten, dass in den Kreuzkorrelationen der 2PPE die Energierelaxation in den Zwischenzuständen gemessen wird. Elastische Streuprozesse tragen hier nicht zum Signalabfall in den Messungen bei.³ Entsprechend können die Energierelaxationszeiten und Lebensdauern aus den 2PPE-Messungen nicht direkt mit Linienbreiten-Messungen verglichen werden, da in die Linienbreite auch Dephasierungszeiten mit eingehen (siehe Abschnitt 8.2).

³Durch interferometrische Autokorrelationstechniken der 2PPE sind auch Dephasierungszeiten zugänglich geworden [Oga97].

