

# 4 Anisotropie der Quasiteilchen-Lebensdauern in Graphit (HOPG)

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Elektron-Elektron-Streuung in synthetischem Graphit (HOPG). Die Kombination von 2PPE-Messergebnissen und *ab-initio*-Selbstenergie-Rechnungen zur Ladungsträger-Dynamik [Spa01b] erlauben am Beispiel von Graphit, den Einfluss der speziellen Bandstruktur des Festkörpers auf die Lebensdauern aufzuzeigen.

In einem freien Elektronengas werden die durch Elektron-Elektron-Streuung begrenzten Lebensdauern angeregter Quasiteilchen 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 voneinander abweichende Lebensdauern besitzen. Solche Anisotropien der Quasiteilchen-Lebensdauer wurden durch Selbstenergie-Rechnungen für die Elemente Aluminium und Beryllium vorhergesagt [Sch99, Cam00], konnten experimentell jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Obwohl zeitaufgelöste Photoemissions-Experimente von hochsymmetrischen Kupferoberflächen eine Abhängigkeit der Lebensdauer von der Kristallorientierung zeigen [Oga97], konnte keine klare Kausalbeziehung zu Bandstruktureffekten hergestellt werden. Vergleichbare Experimente an Aluminium geben keine Hinweise auf Anisotropien der Lebensdauer in der Bandstruktur.

Aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Bandstruktur von Graphit erwartet man eine deutliche Abweichung der *e-e*-Dynamik von dem Verhalten eines freien Elektronengases, wie in der theoretischen Arbeit [Gon96] berichtet. Die dort getroffene Annahme einer linearen Dispersion um den *K*-Punkt herum ( $E \propto |\mathbf{k}|$ ) beschränkt die Gültigkeit der Rechnungen jedoch auf Energien nahe dem Fermi-Niveau ( $(E - E_F) \lesssim 1, 1 \text{ eV}$ ). Eine Photoemissions-Studie der Lebensdauern an einer dotierten Graphitoberfläche weist nicht auf Anisotropien hin [Xu 96]. Eine eingehendere experimentelle Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in Graphit wird in diesem Kapitel vorgestellt und diskutiert.

Das Kapitel beginnt mit einer kurzen Einführung in die elektronischen Eigenschaften von Graphit. Anschließend wird die Datenauswertung von Flugzeitspektren und Kreuzkorrelationen beispielhaft dargestellt. Es wird gezeigt, wann sich eine thermische Elektronenverteilung einstellt und welche Prozesse dazu führen. Zum genaueren Verständnis der Dynamik werden Kreuzkorrelationen ausgewertet und daraus Quasiteilchen-Lebensdauern ermittelt. Es wird gezeigt, dass deren Vergleich mit *ab-initio*-Rechnungen starke Hinweise auf eine Anisotropie der Lebensdauern bietet. Die Herkunft der Aniso-

tropie wird bereits durch eine vereinfachte Diskussion des Phasenraumvolumens für die  $e$ - $e$ -Streuung in einer Graphitschicht klar.

## 4.1 Struktur und Eigenschaften von Graphit

Graphit zeichnet sich durch besondere mechanische und elektronische Eigenschaften aus, die aus der Schichtstruktur des hexagonalen Graphitkristalls resultieren.

### 4.1.1 Kristallstruktur

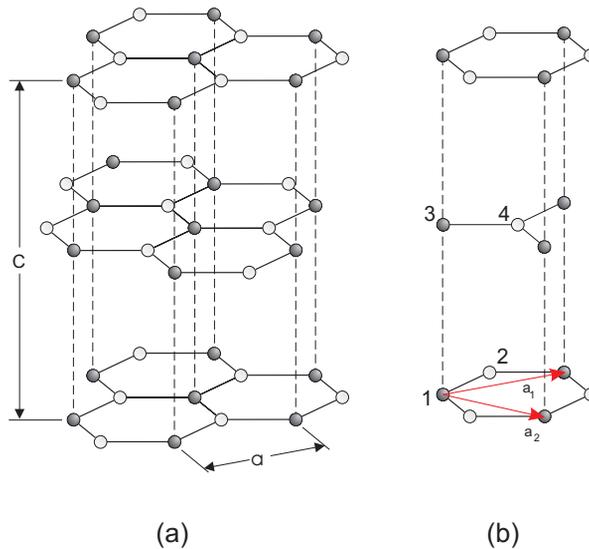
Neben amorphem Kohlenstoff und Diamant stellt Graphit die dritte natürliche Modifikation von Kohlenstoff dar. Jeweils charakteristisch ist die Geometrie der Bindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen, wobei sie in Graphit durch die  $sp^2$ -Hybridisierung der Kohlenstoff-Atome gegeben ist. Synthetischer Graphit hat eine rein hexagonale Kristallstruktur, wie in Abb. 4.1 dargestellt. Die Atome sind innerhalb einer Schicht in offenen Hexagonen angeordnet. Kristallographisch entspricht das einem hexagonalen Gitter mit einer zweiatomigen Basis. Die Länge der kovalenten Bindung in der Ebene beträgt  $1,42 \text{ \AA}$  [Hol92]. Die Lagen sind untereinander durch Van der Waals-Kräfte gebunden, wodurch sich ein größerer Lagenabstand von  $3,35 \text{ \AA}$  einstellt [Hol92]. Die Stapelfolge ABAB führt zu einer hexagonal dicht gepackten Struktur, deren Einheitszelle vier Atome enthält. Durch die Schichtung entstehen zwei Gitterplätze mit unterschiedlicher Koordination, d. h. mit einem oder keinem direkten Nachbarn senkrecht zu den Schichten (Atome 1, 3 und 2, 4 in Abb. 4.1(b)).

Synthetisch wird Graphit durch Pyrolyse hergestellt. Dabei wird Kohlenstoff aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch thermische Zersetzung an einer Substratoberfläche schichtweise abgeschieden und durch Tempern ( $T > 2500^\circ$ ) graphitisiert. Anschließend wird das Material bei hohem Druck gepresst, um hochorientierten pyrolytischen Graphit zu erhalten. HOPG besteht aus Kristalliten, die eine laterale Ausdehnung von einigen Mikrometern und entlang der (001)-Richtung von einigen zehn Nanometern haben [Ohl97]. Die Flächennormalen der Kristallite sind untereinander ausgerichtet; in der Ebene besteht zwischen den Kristallen aber keine feste Orientierung. An den Kristallitgrenzen entlang der  $c$ -Achse kann die Stapelung der Schichten von der ABAB-Folge abweichen. Die sog. Stapelfehler hemmen die elektrische Leitfähigkeit entlang der  $c$ -Achse von HOPG [Ono76].

Die anisotrope Lagenstruktur spiegelt sich in den makroskopischen Materialeigenschaften, wie Elastizität, elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, wider [Rey68]. Ebenso ist die elektronische Struktur dadurch geprägt.

### 4.1.2 Elektronische Struktur

Im einfachsten Modell beschreibt man Graphit durch eine zweidimensionale Graphitschicht und vernachlässigt die schwache interplanare Wechselwirkung. Die drei äquivalenten  $sp^2$ -Hybridwellenfunktionen spalten im Kristall in drei bindende  $\sigma$ -Bänder,



**Abbildung 4.1:** Gitterstruktur von hexagonalem Graphit. (a) Anordnung der Atome. Die unterschiedliche Koordination ist durch helle und dunkle Kugeln gekennzeichnet. Der Abstand zweier identischer Doppellagen  $c$  beträgt  $6,7079 \text{ \AA}$ . (b) Mögliche Einheitszelle mit den Atomen 1-4, Einheitsvektoren in der Ebene sind  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$ , mit  $a = 2,4612 \text{ \AA}$  [Hol92].

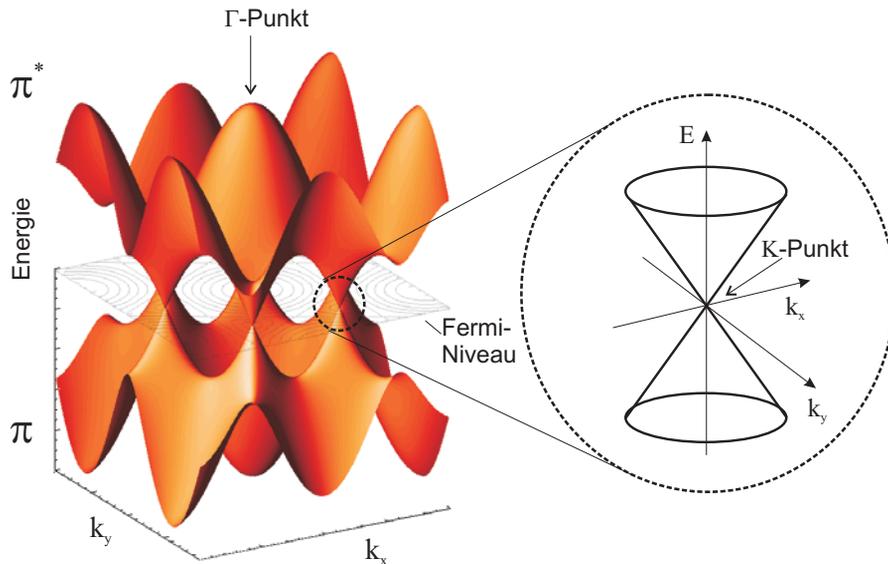
mit großer Ladungsdichte zwischen zwei nächsten Nachbarn, und drei antibindende  $\sigma^*$ -Bänder mit Ladungsdichtekonzentrationen an den Atomorten auf. Die atomaren  $p_z$ -Wellenfunktionen bilden ein  $\pi$ - und ein  $\pi^*$ -Band. Im zweidimensionalen Modell liegt das Fermi-Niveau genau zwischen dem bindenden  $\pi$ - und dem antibindenden  $\pi^*$ -Band. Im Bereich von  $\pm 3 \text{ eV}$  um das Fermi-Niveau gibt es keine Zustände der  $\sigma$ -Bänder, so dass die  $\pi/\pi^*$ -Bänder für niederenergetische optische Anregungen und für die Dynamik der Elektronen um das Fermi-Niveau relevant sind und im Weiteren behandelt werden.

In der Näherung vom stark gebundenen Elektron („tight-binding“) setzt man den Hamilton-Operator als Summe des Operators für ein Atom und eines Wechselwirkungs-Operators an. Die Eigenfunktionen des Kristalls werden hier durch Linearkombinationen aus Atomeigenfunktionen (LCAO) eines  $p_z$ -Orbitals angenähert. Werden nur Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt, sind die Energieeigenwerte im Kristall [Sai98]:

$$E_{\pi/\pi^*}(\mathbf{k}) = \frac{E_0 \mp \gamma_0 w(\mathbf{k})}{1 \pm s w(\mathbf{k})}, \quad (4.1)$$

$$\text{mit } w(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos^2(k_y a/2) + 4 \cos(\sqrt{3} k_x a/2) \cos(k_y a/2)}. \quad (4.2)$$

Das Fermi-Niveau des Systems ist  $E_0$ , und das nächste-Nachbar „hopping“-Integral  $\gamma_0$  legt die Größe der Bandaufspaltung fest. Der Parameter  $s$  aus der Überlappmatrix bestimmt die Asymmetrie zwischen  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Band. Für die Betrachtung der Bandstruktur bei  $|E - E_F| \lesssim 2 \text{ eV}$  wird er im einfachsten Fall vernachlässigt. Die Literaturwerte für  $\gamma_0$  schwanken von  $2 \text{ eV}$  bis  $4 \text{ eV}$  [Spa73]. Saito ermittelt aus einer Anpassung an



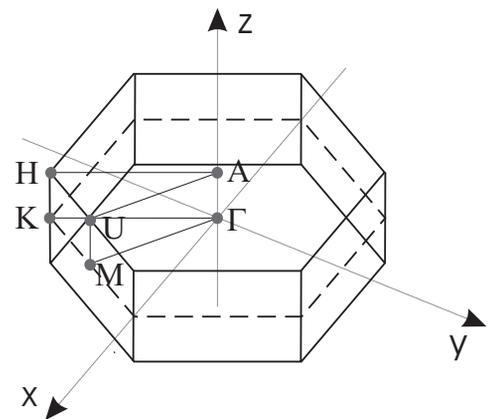
**Abbildung 4.2:**  $\pi/\pi^*$ -Bänder einer Graphitschicht im tight-binding-Modell. Die Bänder laufen am K-Punkt kegelförmig auf das Fermi-Niveau zu. Die Fermi-Fläche besteht nur aus sechs Punkten.

*ab-initio*-Rechnungen die Werte  $\gamma_0 = 3,033\text{eV}$  und  $s = 0,129$ , die im Weiteren für tight-binding-Rechnungen verwendet werden [Sai98].

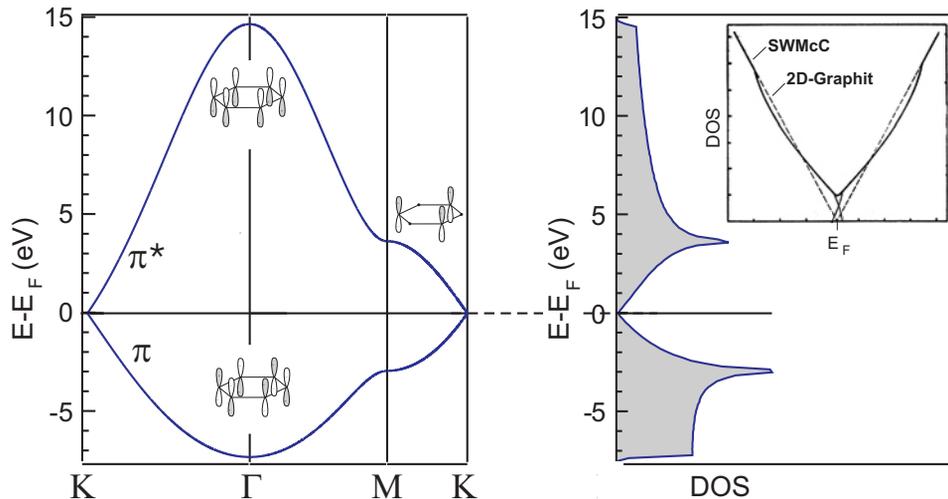
In der zweidimensionalen Brillouin-Zone laufen die Bänder kegelförmig auf das Fermi-Niveau zu, wo sie sich treffen. Im tight-binding-Modell einer Graphitschicht nimmt die Zustandsdichte daher linear zum Fermi-Niveau hin ab und verschwindet dort. Graphit wird daher auch als Halbmetall oder als Halbleiter mit verschwindender Bandlücke bezeichnet. Die Bänder können im Bereich von  $E_F \pm 0,5\text{eV}$  sehr gut durch zwei Kegel angenähert werden. Zu beachten ist weiterhin der Sattel am  $M$ -Punkt, der eine Singularität in der Zustandsdichte hervorruft und eine wichtige Auswirkung auf die Elektronendynamik hat (siehe unten).

Obwohl mit Hilfe des tight-binding-Modells einer Graphitschicht (Gl. (4.1)) bereits viele Phänomene qualitativ diskutiert werden können, ist es im Bereich des Fermi-Niveaus ungenügend, da die vernachlässigte Wechselwirkung zwischen den Lagen im 3D-System zu einer Bandaufspaltung von etwa  $0,8\text{eV}$  führt. Um elektronische Transporteigenschaften, optische Eigenschaften im nahen Infrarot oder die Feinstruktur optischer Eigenschaften im Sichtbaren zu beschreiben, ist es daher nicht zu verwenden.

Das sog. Slonczewski-Weiss-McClure-Modell (SWMcC-Modell, [McC56, McC57,



**Abbildung 4.3:** Brillouin-Zone des dreidimensionalen Graphits mit Hochsymmetriepunkten.



**Abbildung 4.4:** Schnitte durch die tight-binding-Bandstruktur einer Graphitschicht (links), mit der zugehörigen Zustandsdichte DOS für die  $\pi/\pi^*$ -Bänder (rechts). Die Zustandsdichte für das dreidimensionale Graphit verschwindet am Fermi-Niveau nicht völlig (Teilabbildung nach [McC57]).

Slo58]) erweitert die tight-binding-Rechnungen in einer Störungsrechnung um die Interlagen-Wechselwirkung. Es entstehen zwölf  $\sigma$ -Bänder und vier  $\pi$ -Bänder mit einem Bandverlauf, der um das Fermi-Niveau bereits gut mit experimentellen Ergebnissen übereinstimmt [Dre81]. Die Zustandsdichte verschwindet im Volumenkristall am Fermi-Niveau nicht, sondern weist ein Minimum auf, das bezüglich  $E_F$  um 0,02 eV zu höheren Energien verschoben ist. Zur Auswertung der Experimente wird eine Näherung der in Abb. 4.4 dargestellten Zustandsdichte nach dem SWMcC-Modell verwendet:

$$\text{DOS}(E) = (5 + 95|E - E_F|[\text{eV}]) \quad (10^{-3} \text{ Zustände/eV Atom}). \quad (4.3)$$

Durch die Fortschritte von *ab-initio*-Rechnungen [Ahu97, Fas01] in jüngerer Vergangenheit stehen Bandstrukturen zur Verfügung, die mit experimentellen Ergebnissen im niedrigen und höheren Energiebereich konsistent sind. Wegen ihrer Einfachheit sind tight-binding-Modelle nach wie vor gut geeignet, um physikalische Zusammenhänge zu diskutieren.

Zur Abschätzung der absorbierten Energiedichte eines Laserpulses werden die absorbierte Fluenz (Energie-Flächendichte) und die optische Eindringtiefe verwendet. Die in der Arbeit von Ahuja *et al.* angegebenen Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktionen wurden benutzt, um die optische Eindringtiefe und Reflektivität mit Hilfe der Fresnelschen Formeln zu berechnen. Die Tabelle 4.1 gibt die Ergebnisse für einige experimentell relevante Photonenenergien an.

In der vorliegenden Untersuchung wurden alle Experimente mit p-polarisiertem Licht (E-Feld-Vektor schwingt in der Einfallsebene des Lichtes) unter dem Einfallswinkel von

Photonenenergie (eV)	2,32	4,64	4,75
Reflektivität $E \perp c$ (%)	26	65	66
Reflektivität $E \parallel c$ (%)	8	5	5
Eindringtiefe $E \perp c$ (nm)	52	9	10
Eindringtiefe $E \parallel c$ (nm)	525	230	330

**Tabelle 4.1:** Reflektivität und Eindringtiefe bei senkrechtem Einfall für experimentell relevante Photonenenergien.

45° bzw. 55° zur Flächennormalen durchgeführt. Die anregende Welle hat also Feldkomponenten senkrecht und parallel zur c-Achse des Kristalls.

## 4.2 Experimentelle Ergebnisse

### 4.2.1 Spektroskopie

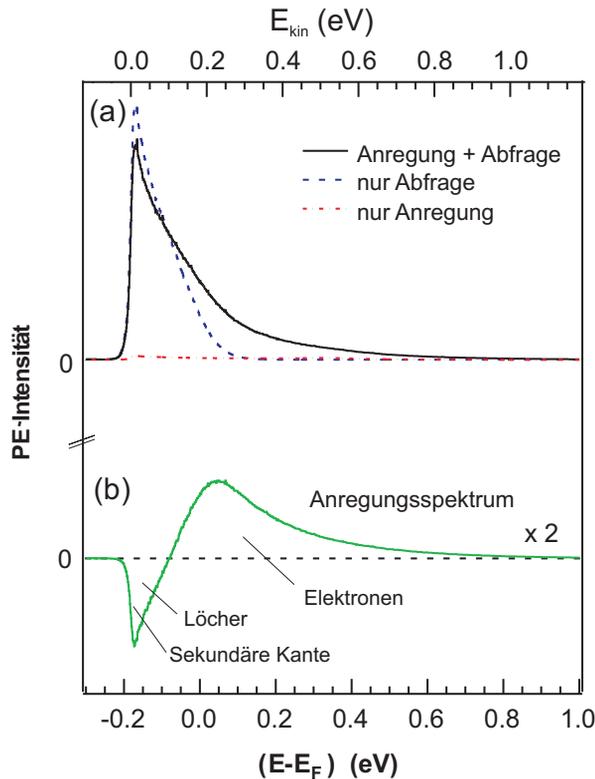
In Abbildung 4.5 (a) sind typische Photoelektronen-Spektren von Graphit gezeigt. Über die Beziehung

$$(E - E_F) = E_{kin} - h\nu_{Abfrage} + \Phi, \quad (4.4)$$

erhält man die Energie des Zwischenzustandes, aus dem ein Elektron durch den Abfragepuls um  $E = h\nu_{Pump}$  angeregt und mit  $E = h\nu_{Abfrage}$  emittiert wurde.  $\Phi$  ist die Austrittsarbeit der Probe.

Die Photoemissionsspektren sind durch die sog. sekundäre Kante bei  $E_{SK}^{kin}$  zu niedrigen Energien und durch die Fermi-Kante  $E_{FK}^{kin}$  zu hohen Energien begrenzt. Die sekundäre Kante entsteht durch Elektronen, welche gerade noch genügend Energie haben ( $E_{kin} \geq 0$ ), um die Probe zu verlassen. Da die Photonenenergie des Abfragepulses höher ist als die Austrittsarbeit der Probe, liegt sie bezogen auf das Fermi-Niveau bei negativen Energien. An der Fermi-Kante werden Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen, also vom Fermi-Niveau, detektiert. Sie liegt demnach bei  $E_{FK}^{kin} = h\nu - \Phi$ , wobei  $h\nu$  die gesamte Photonenenergie des betrachteten Anregungspfades ist. Bei direkter Photoemission durch ein blaues Photon entspricht das hier  $E_{FK}^{kin} = 0,19 \text{ eV}$  und  $E_{FK}^{kin} = 6,29 \text{ eV} - 4,55 \text{ eV} = 1,74 \text{ eV}$  für eine blau-rot-Anregung.

Die HOPG-Spektren haben an der sekundären Kante ihre maximale Intensität und fallen zu höheren Energien monoton ab. Eine Fermi-Kante der Zwei-Photonen-Anregung ist, vermutlich auf Grund der geringen Zustandsdichte am Fermi-Niveau und der geringen Intensität, auf der dargestellten Skala nicht zu erkennen. Als Referenz diente daher die Fermi-Kante einer polykristallinen Kupfer-Probe. Wenn die Proben im Gleichgewicht leitend verbunden sind, gleichen sich das chemische Potential und somit auch die Fermi-Kanten beider Systeme an.

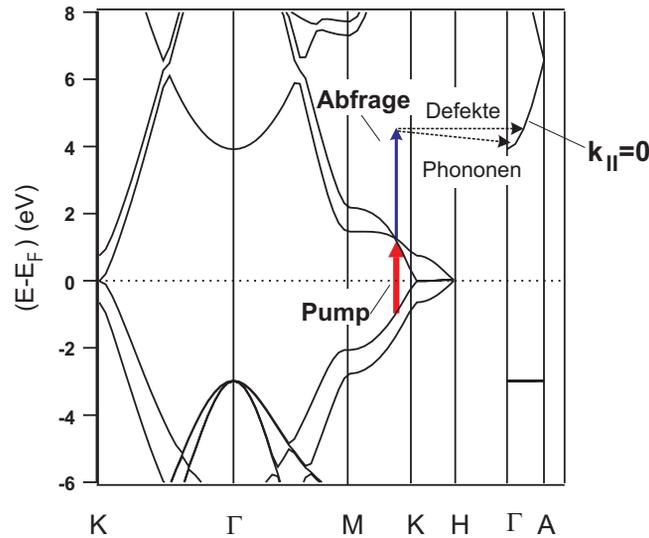


**Abbildung 4.5:** Photoemissionsspektren von HOPG ( $\Phi = 4,55$  eV, Pump: 1,55 eV, Abfrage: 4,74 eV,  $k_{\parallel} = 0$ ). (a) Vergleich der Spektren für simultane Anregungs- und Abfragepulse (durchgezogene Linie), nur Abfragepulse (dunkle gestrichelte Linie) und nur Anregungspulse (helle gestrichelte Linie). (b) Anregungsspektrum (siehe Text): durch den Pumpuls erzeugte Elektronen- und Lochverteilung. Ergänzend zur Energieskala bezüglich des Fermi-Niveaus ist am oberen Bildrand die PE-Intensität als Funktion der kinetischen Energie, also relativ zum Vakuumniveau der Probe, aufgetragen.

Die Austrittsarbeit der Probe wurde aus der Breite der Photoemissionsspektren  $\Phi = 2 \cdot h\nu_{\text{Abfrage}} - (E_{FK} - E_{SK})$  auf  $(4,46 \pm 0,04)$  eV bestimmt. Im Vergleich zu den über einen weiten Bereich von 4,3 eV bis 4,8 eV schwankenden Literaturwerten aus Photoemissionsmessungen [Ert99, Neu92, Cla88], liegt der Wert also in der unteren Hälfte des Wertebereichs.

Eine Anmerkung gilt der Anregung von Elektronen in Graphit. Elektronische Übergänge im Bereich der hier verwendeten Photonenenergien finden ausschließlich in unmittelbarer Nähe des Brillouin-Zonen-Randes, um die  $K$ -Punkte herum, statt. Nur hier ist ein senkrechter optischer Übergang möglich. In einer symmetrischen Bandstruktur würde man daher die am höchsten angeregten Elektronen bei  $h\nu_{\text{Pump}}/2$  erwarten (siehe Abb. 4.6), die in manchen Photoemissionsspektren bei logarithmischer Auftragung als Kante zu sehen ist. Weiterhin wird klar, dass Elektronen, die am Zonenrand angeregt wurden nicht ohne weiteren Impulsübertrag senkrecht zur Oberfläche, also in  $\Gamma$ - $A$ -Richtung, emittiert werden können. Beim Emissionsprozess senkrecht zur Oberfläche ist deshalb stets ein Phonon-Streuprozess, ein weiteres Elektron oder ein Defekt beteiligt. Durch diese Streuung geht die ursprüngliche Impuls-Information verloren, und es kann experimentell nicht auf die ursprüngliche Position in der Bandstruktur zurückgeschlossen werden. Die Photoemissionsmessungen stellen also eine Mittelung über die Brillouin-Zone dar.

Ein Hauptinteresse gilt dem Signalbeitrag, der durch die Störung des Elektronensystems – also durch den Pumpuls – entsteht. Dazu nimmt man Photoemissionsspektren nur mit dem Pumpstrahl, nur mit dem Abfragestrahl und mit simultanen Pump- und Ab-



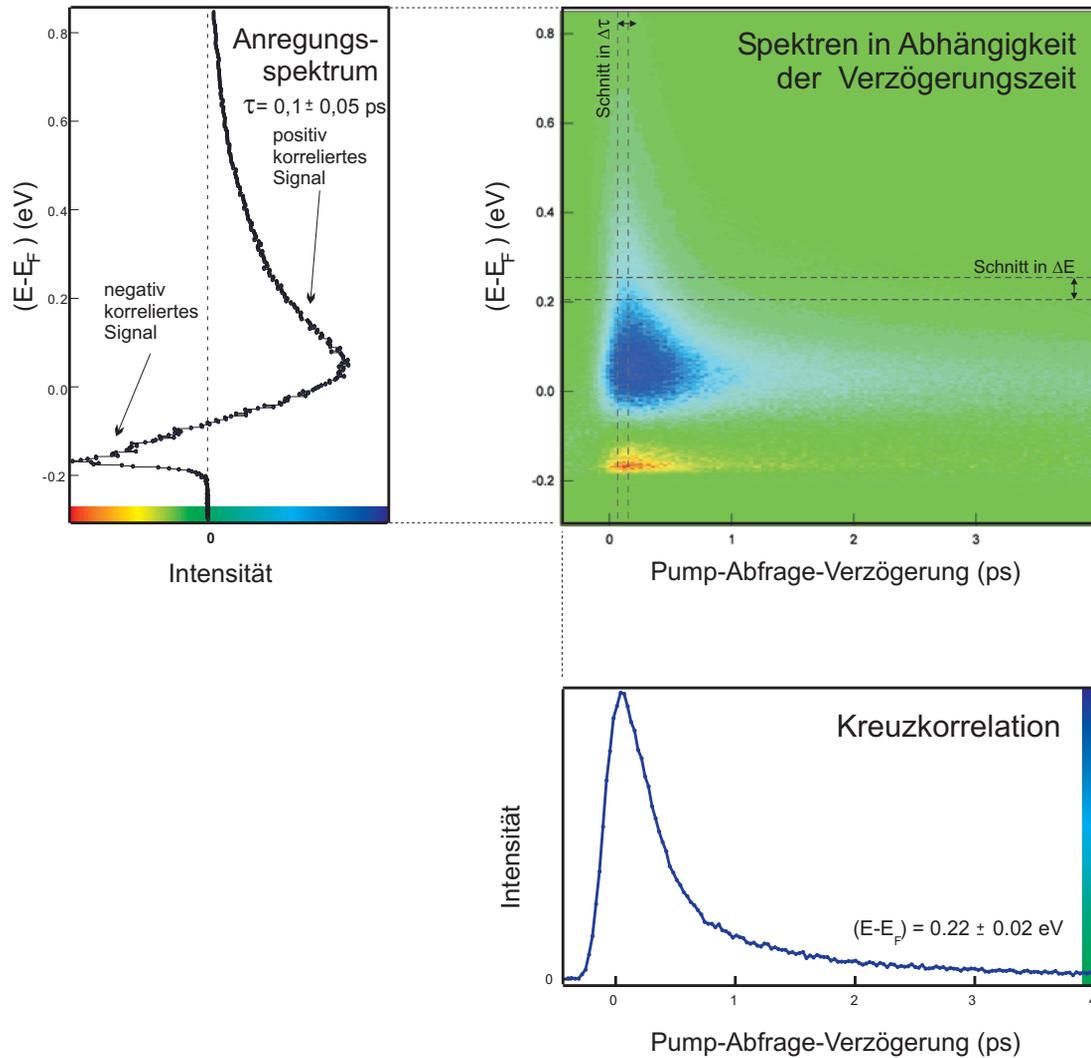
**Abbildung 4.6:** Ausschnitt aus der Graphit-Bandstruktur [Fas01] mit möglichen optischen Anregungen. Zur Emission mit  $k_{||} = 0$  in Richtung  $\Gamma - A$  ist neben der optischen Anregung ein weiterer Impulsübertrag nötig.

fragestrahlen auf (Abb. 4.5(a)). Bildet man die Differenz aus dem 2PPE-Spektrum und den Spektren der einzelnen Farben, erhält man das „Anregungsspektrum“ (Abb. 4.5(b)). Man misst also, welchen Effekt der Pumpimpuls auf das Elektronensystem hat. Offensichtlich entsteht ein negatives Signal bei Energien unterhalb des Fermi-Niveaus, d. h., man misst in diesem Energiebereich im gepumpten System weniger Elektronen als im ungepumpten System. Über dem Fermi-Niveau steigt das Signal durch die Anregung. Anschaulich regt der Pumpimpuls Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus in unbesetzte Zustände über dem Fermi-Niveau an.

In den Anregungsspektren erwartet man eine Symmetrie zwischen Elektronen- und Lochverteilung, also genauso viele angeregte Elektronen wie Löcher. Obwohl die Lochverteilung in den Spektren durch die sekundäre Kante abgeschnitten ist und nicht vollständig gemessen werden kann, ist eine Asymmetrie in den Spektren zu erkennen. Weiterhin müsste der Übergang vom Lochsignal zum Elektronensignal erwartungsgemäß am Fermi-Niveau bei  $(E - E_F) = 0$  liegen. Tatsächlich ist dieser Nulldurchgang zu negativen Energien hin verschoben. Eine mögliche Asymmetrie und die Verschiebung des Nulldurchgangs beinhalten interessante Informationen über die Anregung des Elektronengases und sind Gegenstand von Abschnitt 7.2.

## 4.2.2 Dynamik

Um die zeitliche Entwicklung der laserangeregten Elektronenverteilung zu untersuchen, werden die Photoemissionsspektren bei verschiedenen Verzögerungen zwischen Anregungs- und Abfragepuls aufgenommen. In Abbildung 4.7 ist das Anregungsspektrum als Funktion der Zwischenzustandsenergie (Ordinate) und der Anregungs-Abfrage-Verzögerung (Abszisse) aufgetragen.



**Abbildung 4.7:** Datensatz einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung (HOPG, Pump: 1,55 eV, Abfrage: 4,74 eV). Zur Auswertung werden Spektren und Kreuzkorrelationen als Schnitte durch die Matrix gelegt.

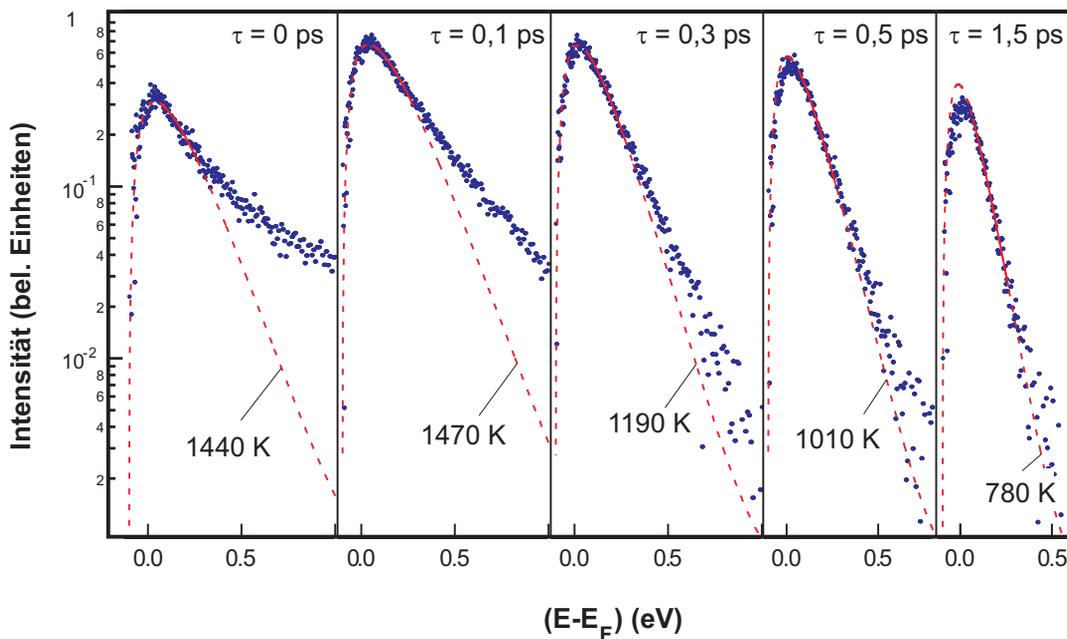
Eine derartiger Datensatz kann nun auf zweierlei Weise ausgewertet werden. Zum einen sind die Informationen über die Elektronenverteilung in den Spektren als Funktion der Zeit enthalten. Um einzelne Spektren zu erhalten, legt man Schnitte entlang der Energieachse durch die dargestellte Matrix und mittelt über ein bestimmtes Verzögerungs-

Intervall von typischerweise  $\pm 50$  fs für Verzögerungszeiten unter  $\tau = 1$  ps bis zu Intervallbreiten von  $\pm 200$  fs im Pikosekunden-Verzögerungs-Bereich. Zum anderen kann man die Elektronen-Population bei einer bestimmten Zwischenzustandsenergie verfolgen, indem man einen Schnitt entlang der Zeitachse legt und sog. Kreuzkorrelationen auswertet. Die Kreuzkorrelationen wurden typischerweise über einen Energiebereich von  $\pm 20$  meV gemittelt.

Ein Anregungsspektrum wurde aus dem gesamten Photoemissionsspektrum erhalten, indem das PE-Signal bei negativen Verzögerungszeiten von  $\tau \leq -500$  fs gemittelt und von den Spektren abgezogen wurde. Das entspricht einem Abzug der einzelnen Signale, weil die Kreuzkorrelationen zu negativen Zeiten mit einer Zeitkonstante  $\leq 20$  fs abfallen und somit nur unkorrelierte Signale enthalten.

### 4.2.3 Thermalisierung und Abkühlung

Form und Intensität der Photoemissionsspektren sind von der Pump-Abfrage-Verzögerungszeit abhängig. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft Spektren zu unterschiedlichen Zeiten während und nach der Störung des Elektronensystems durch den Pumpuls.



**Abbildung 4.8:** Anregungsspektren in HOPG bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten (Punkte) und Anpassungen von Fermi-Dirac-Verteilungen. Im Vergleich von Spektren und Fits sind die Thermalisierung und beginnende Abkühlung der elektronischen Verteilung zu erkennen. (Gittertemperatur  $T_l = 300$  K, Pump  $2,32$  eV, Abfrage  $4,63$  eV).

An jedes Anregungsspektrum wurde im Energiebereich  $0,07 \text{ eV} < (E - E_F) < 0,25 \text{ eV}$  eine Fermi-Dirac-Verteilung angepasst, deren Temperatur jeweils angegeben ist. Die Anpassungsfunktion hat die Form

$$\Delta I_{2PPE}(E, T_e(\tau)) \propto (f_{FD}^*(E, T_e) - f_{FD}(E, T_l)) \cdot DOS(E) \quad (4.5)$$

mit den Temperaturen  $T_e, T_l$  des elektronischen Systems, bzw. des Gitters, der Fermi-Dirac-Funktion  $f_{FD}$  und der Pump-Abfrage-Verzögerungszeit  $\tau$ . Die Anpassungsfunktion wurde weiterhin mit der spektralen Funktion des Abfragepulses sowie der gesamten experimentellen Verbreiterung (Gauß-Form) gefaltet. Die Funktion drückt aus, dass die angepassten Anregungsspektren der Differenz zweier Fermi-Dirac-Verteilungen mit der Temperatur des Elektronengases und der Gittertemperatur entsprechen.

Üblicherweise wird die Breite der Fermi-Kanten in der Photoemission zur Bestimmung der Proben temperatur verwendet. Hier wird dagegen gezeigt, wie sich nach der Störung des Elektronengases wieder ein Gleichgewichtszustand einstellt. Offensichtlich können die Spektren in Abb. 4.8 nicht zu jeder Zeit durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden. Besonders bei kleinen Zeiten nach dem Anregungspuls und bei hohen Elektronenenergien weicht die Elektronenverteilung deutlich von der Fermi-Dirac-Funktion ab. Die Energie wird v. a. über Elektron-Elektron-Streuung innerhalb des Elektronengases umverteilt, bis sich wieder ein Gleichgewicht herausbildet und die Fermi-Dirac-Statistik anwendbar wird. Dieser Prozess benötigt Zeit – nach 0,5 ps stimmen PE-Spektrum und Fit bereits fast überein. Als Maß für die Zahl der nicht-thermischen Elektronen dient die Fläche zwischen PE-Spektrum und Fermi-Dirac-Funktion in obigem Graphen. Die Zahl der nicht-thermischen Elektronen sinkt in HOPG nach etwa 250 fs auf die Hälfte ab. Dieser Vorgang wird „interne Thermalisierung“ des Elektronengases genannt.

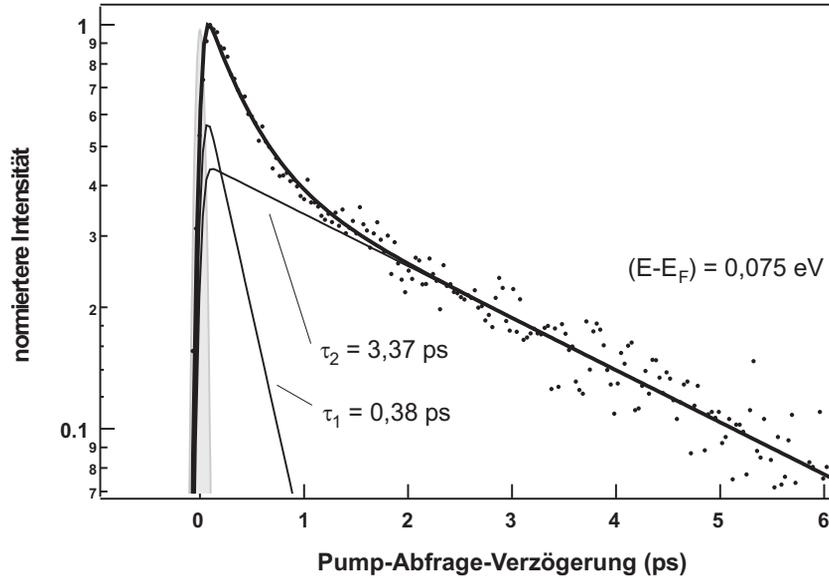
Elektron-Elektron-Streuung bewirkt eine Energie-Umverteilung innerhalb des Elektronengases. Nach der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten verliert ein Elektron im Durchschnitt die Hälfte seiner Anregungsenergie an ein Elektron-Loch-Paar. Bei jedem Streuereignis entsteht also ein zusätzliches angeregtes Elektron mit niedrigerer Energie, ein Sekundärelektron und ein Loch. Die Zahl der angeregten Elektronen verdoppelt sich jeweils nach der durchschnittlichen Streuzeit, sofern keine anderen Relaxationskanäle verfügbar sind. Die resultierenden sog. Sekundärelektronen-Kaskaden sind in den Messungen auch daran zu erkennen, dass die maximale Intensität bei niedrigen Elektronenenergien erst etwa 250 fs nach der Anregung (FWHM  $\sim 80$  fs) erreicht wird.

Deutlich ist, dass die Gesamt-Intensität in den Photoemissionsspektren nicht immer weiter anwächst, wie durch Sekundärelektronen-Kaskaden zu erwarten wäre. Tatsächlich sinkt die PE-Intensität, und gleichzeitig nimmt die an die Spektren angepasste Temperatur ab. Der Grund hierfür ist der alternative Relaxationskanal über Elektron-Phonon-Streuung. Im Zeitverlauf nach der Anregung bei 0,5 ps, 1,5 ps ... 5 ps kann man beobachten, wie sich eine interne Gleichgewichts-Elektronenverteilung immer weiter auf die Gittertemperatur abkühlt.

Zusammenfassend beobachtet man also zwei Prozesse, den des Ausbildens eines internen Gleichgewichts im Elektronengas innerhalb von etwa 500 fs und den des Abkühlens des Elektronengases an das Gitter im Verlauf von Pikosekunden.

#### 4.2.4 Kreuzkorrelationen

Die Relaxation der elektronischen Population ist stark energieabhängig. Bei Energien um  $(E - E_F) = 2 \text{ eV}$  liegt die Relaxationszeit nahe der experimentellen Auflösungsgrenze von 10 fs. Bei niedrigeren Energien steigen die Relaxationszeiten an, und es wird ein Abfall auf zwei Zeitskalen deutlich (siehe Abbildung 4.9).



**Abbildung 4.9:** Anpassung einer Kreuzkorrelation von HOPG durch einen bi-exponentiellen Abfall mit den Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ . (Pump: 2,32 eV, Abfrage: 4,64 eV,  $T_l = 300 \text{ K}$ ). Die starke schwarze Linie gibt die gesamte Anpassungsfunktion als Summe beider Kanäle wieder. Die Faltung der Laserpulse ist grau schattiert eingezeichnet.

Entsprechend der Diskussion der PE-Spektren im vorangegangenen Abschnitt reflektiert die schnelle Relaxationskomponente  $\tau_1$  die interne Thermalisierung des Elektronengases. Der langsamere Abfall  $\tau_2$  entspricht dem Abkühlen des elektronischen Systems an das Gitter. Der folgende Abschnitt 4.3 behandelt die Dynamik während der Thermalisierungsphase, wohingegen die Elektron-Gitter-Wechselwirkung in 6.3 aufgegriffen wird.

Zur Quantifizierung der Relaxationszeiten werden die Kreuzkorrelationen mit einem bi-exponentiellen Zerfall, gefaltet mit der zeitlichen Einhüllenden der Anregungs- und Abfragepulse, angepasst:

$$\begin{aligned}
 I_{2PPE}(\tau) &\propto A_1 e^{-\frac{\tau-\tau_0}{\tau_1}} \cdot \left( 1 + \Phi' \left( \frac{\tau - \tau_0 - a^2/\tau_1}{a\sqrt{2}} \right) \right) \\
 &+ A_2 e^{-\frac{\tau-\tau_0}{\tau_2}} \cdot \left( 1 + \Phi' \left( \frac{\tau - \tau_0 - a^2/\tau_2}{a\sqrt{2}} \right) \right) \\
 \text{mit } a &= \frac{\Delta t}{2\sqrt{\ln 2}}.
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Darin ist  $\tau_0$  der sog. Zeit-Nullpunkt, zu dem beide Pulse überlappen,  $\Phi'$  das Gaußsche Fehlerintegral und  $\Delta t$  die volle Halbwertsbreite eines der als identisch angenommenen

Laserpulse. Der Ausdruck basiert auf dem Ratengleichungsmodell nach [Kno96]. Kohärenzeffekte werden hier vernachlässigt, weil die Dephasierungszeiten als klein im Vergleich zu den Energierelaxationszeiten angenommen werden.

Die Anpassung der Kreuzkorrelationen durch einen Zwei-Komponenten-Abfall ist nicht völlig korrekt, weil die Kreuzkorrelations-Kurven bei niedrigen Zwischenzustandsenergien nicht exakt gemäß Gl. (4.6) verlaufen. Sie weisen einen gegenüber  $\tau = 0$  verzögerten Anstieg auf, d. h., ihr Maximum erscheint später als durch Gl. (4.6) erwartet. Diese Anstiegszeit entsteht vermutlich durch die erst nach der Anregung ansteigende Population mit Sekundärelektronen. Eine Anpassung der Kreuzkorrelationen durch eine Funktion, die den Anstieg zusätzlich berücksichtigt, ist auf der Basis der experimentellen Daten nicht sinnvoll, weil die Form des Anstiegs nicht bekannt ist und die Anstiegszeit vergleichbar mit dem zeitlichen Abstand der Datenpunkte ist. Stattdessen wurde, wie beschrieben, der Zeit-Nullpunkt  $\tau_0$  für die Anpassung frei gelassen, um dem verspäteten Anstieg Rechnung zu tragen. Die Zeit  $\tau_0$  unterscheidet sich dann von dem tatsächlichen Zeit-Nullpunkt der Laseranregung, zu dem der Pumpimpuls und der Abfrageimpuls gleichzeitig auf die Probe treffen. Der durch dieses Vorgehen entstehende systematische Fehler in den angepassten Relaxationszeiten wird als  $< 10\%$  abgeschätzt.

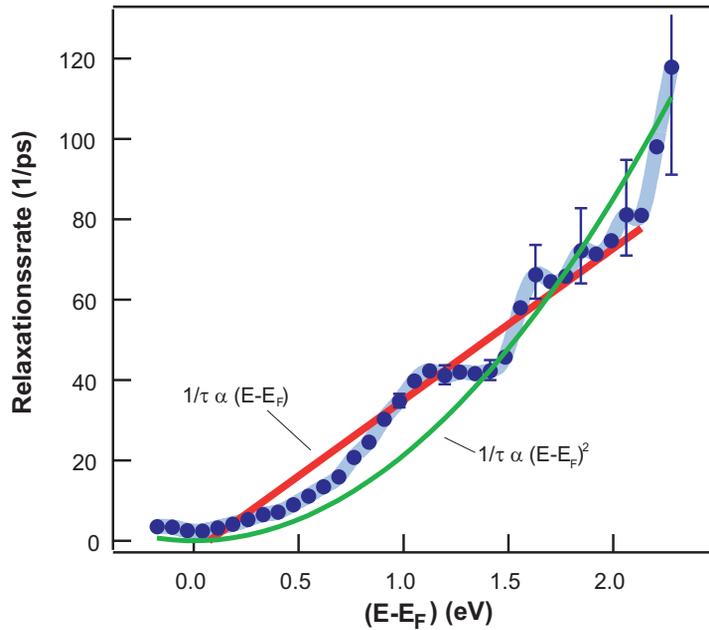
Die Anpassung der freien Parameter  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  und  $\tau_0$  gliederte sich in zwei Schritte, die iterativ ausgeführt wurden: (i) Anpassung der Parameter  $\tau_0$ ,  $A_2$  und  $\tau_2$  der langsamen Komponente für Verzögerungszeiten  $\tau > 2$  ps und (ii) Anpassung der Parameter  $\tau_0$ ,  $A_1$  und  $\tau_1$  für die gesamte Kreuzkorrelation. Durch dieses Vorgehen sollte sichergestellt werden, dass das Anpassungsergebnis der langsamen Komponente durch den Kreuzkorrelations-Abfall bei großen Verzögerungszeiten bestimmt ist und weniger durch die Abweichungen des Signals von der Anpassungsfunktion um den Zeit-Nullpunkt herum verfälscht wird.

## 4.3 Quasiteilchen-Lebensdauern

### 4.3.1 Relaxationszeiten und Lebensdauern

Der schnelle Relaxationskanal der Kreuzkorrelationen repräsentiert die Dynamik während der Thermalisierungsphase. Die Relaxationsrate  $\Gamma_1 = 1/\tau_1$  an der HOPG-Oberfläche ist in Abbildung 4.10 als Funktion der Energie der angeregten Zustände aufgetragen. Soweit mir bekannt ist, stellt dies die erste Messung der Relaxationsraten der Elektronen über den Energiebereich von  $(E - E_F) = 2,3$  eV bis zur Lochrelaxation bei  $(E - E_F) = -0,11$  eV dar. Frühere Messungen [Xu 96, Ert99] erstreckten sich zusammen genommen nur auf den Energiebereich von 0,25 eV bis 1,95 eV, jedoch gerade nicht auf die unmittelbare Umgebung des Fermi-Niveaus.

Die Diskussion möchte ich mit einem kurzen Überblick über die möglichen Relaxationsprozesse für ein angeregtes Quasiteilchen beginnen. Aus den im Folgenden angestellten Überlegungen ergibt sich, dass die Relaxationszeiten bei Zwischenzustands-Energien über 0,3 eV bezüglich des Fermi-Niveaus den durch Elektron-Elektron-Streuung limitierten Quasiteilchen-Lebensdauern entsprechen.



**Abbildung 4.10:** Energieabhängigkeit der Quasiteilchen-Relaxationsrate in HOPG (Punkte) bei  $T_l = 300$  K; als durchgezogene Linien sind Anpassungen einer linearen und einer quadratischen Anpassung an die Daten eingezeichnet.

In der bi-exponentiellen Anpassung ist die Abkühlung des Elektronengases an das Gitter durch die langsame Komponente repräsentiert, die so die Elektron-Phonon-Kopplung beschreibt. Bei der Anpassung wird dabei das Abkling-Verhalten von großen Pump-Abfrage-Verzögerungszeiten, zu denen das Elektronengas im internen Gleichgewicht ist, zu geringen Zeiten in die Thermalisierungsphase extrapoliert. Das beinhaltet also die Annahme, dass der Elektron-Phonon-Beitrag zur Relaxation während der Thermalisierung wie im Gleichgewichtsfall<sup>1</sup> verläuft. Mögliche Abweichungen sind vermutlich besonders bei kleinen Elektronenergien relevant. Die Streuung an Defekten ist vornehmlich elastisch und bietet so keinen Beitrag zur Energierelaxation. In Graphit ist der Transport angeregter Elektronen aus dem Detektionsvolumen in den Volumenkristall wegen der schwachen Interlagen-Kopplung gering. Das äußert sich beispielsweise in einem Verhältnis der spezifischen elektrischen Widerstände von  $\rho_{||}/\rho_{\perp} = 90$  [Spa81] in Einkristallen. Zusätzlich wird in HOPG die Gitterperiodizität durch Stapelfehler senkrecht zur Oberfläche gestört [Ono76], wodurch der Transport weiter behindert wird.<sup>2</sup> Der dominante Relaxationsprozess während der Thermalisierungsphase ist also die Elektron-Elektron-Streuung.

Die gemessenen Relaxationszeiten stimmen mit der Lebensdauer überein, wenn die Population im betrachteten Zwischenzustand nicht durch Sekundärelektronen-Kaskaden verändert wird. Nach einer eigenen Simulation auf der Basis der Lebensdauern aus [Xu

<sup>1</sup>Ob eine Nicht-Gleichgewichts-Elektronenverteilung stärker oder schwächer an das Gitter koppelt als eine Gleichgewichts-Verteilung kann auf der Basis der Daten nicht entschieden werden.

<sup>2</sup>Makroskopisch äußert sich dies durch einen um den Faktor 40 bis 80 größeren spezifischen elektrischen Widerstand im Vergleich zum Einkristall [Adv02].

96] ist die Relaxationszeit über einer Energie von  $(E - E_F) = 0,3 \text{ eV}$  durch die  $e$ - $e$ -Streuung dominiert. Bei niedrigeren Energien ist die Relaxationszeit durch Kaskadeneffekte deutlich gegenüber Quasiteilchen-Lebensdauern verlängert. Kreuzkorrelationen bei  $1,6 \text{ eV}$  sind demnach nur um den Faktor 1,1 gegenüber den Quasiteilchen-Lebensdauern verlängert, wohingegen bei einer Energie von  $0,2 \text{ eV}$  bezüglich  $E_F$  bereits eine Verlängerung um 1,8 vorhergesagt wird. Die Pump-Abfrage-Verzögerungszeit, zu der die Kreuzkorrelation ihr Maximum erreicht, ist sensitiv auf die Sekundärelektronen-Kaskaden. Je später das Maximum erreicht wird, desto stärker ist der Einfluss von Sekundärelektronen-Kaskaden auf die Population im betrachteten Zustand. Ein Vergleich der Maxima in den Kreuzkorrelationen von Experiment und Rechnung zeigt, dass das Modell den Effekt der Sekundärelektronen-Kaskaden sogar überschätzt und als obere Grenze angesehen werden kann. Zusammenfassend ist die gemessene Energielaxation bei Energien oberhalb von  $0,3 \text{ eV}$  durch die Quasiteilchen-Lebensdauer bestimmt und wird weiterhin so bezeichnet. Bei kleineren Energien ist die Abweichung zwischen der Relaxationszeit und der Quasiteilchen-Lebensdauer höher.

Die Energieabhängigkeit der Quasiteilchen-Lebensdauer folgt offensichtlich keinem einfachen Potenzgesetz  $1/\tau_1 \propto (E - E_F)^n$ , wie z. B. durch die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten für ein 3D-freies Elektronengas mit  $n = 2$  beschrieben. Für Graphit berechnen Gonzalez *et al.* eine lineare Beziehung ( $n = 1$ ) zwischen Relaxationsrate und Energie im Bereich von  $0,2 \text{ eV}$  bis  $3 \text{ eV}$  [Gon96] unter Berücksichtigung von Einfach- und Kollektivanregungen. Sie verwenden jedoch über den gesamten Energiebereich eine lineare Approximation der Graphitbänder, die ab einer Energie von  $\sim 1,1 \text{ eV}$  nicht angemessen erscheint.

Besonders auffällig ist der flache Verlauf der Relaxationsrate zwischen  $1,1 \text{ eV}$  und  $1,5 \text{ eV}$  in unseren Messungen. Im folgenden Abschnitt möchte ich zeigen, dass diese Anomalie schon mit einem einfachen Modell verstanden werden kann.

### 4.3.2 Diskussion und Modell

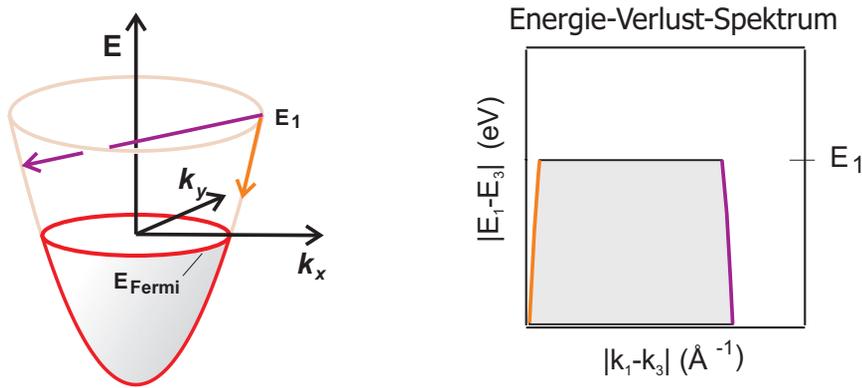
Das Zusammenspiel von Energie- und Impulserhaltung beschränkt mögliche  $e$ - $e$ -Streuprozesse (siehe Abb. 2.2) und limitiert so die Relaxationsrate. Beim Übergang eines Quasiteilchens  $|\mathbf{k}_1\rangle$  mit dem Impuls  $\mathbf{k}_1$  in einen Zustand niedrigerer Energie  $|\mathbf{k}_3\rangle$  und der Anregung eines Elektron-Loch-Paares  $|\mathbf{k}_2\rangle \rightarrow |\mathbf{k}_4\rangle$  lauten Energie- und Impulserhaltung des Gesamtsystems:

$$E(\mathbf{k}_1) + E(\mathbf{k}_2) = E(\mathbf{k}_3) + E(\mathbf{k}_4) \quad \text{und} \quad \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4. \quad (4.7)$$

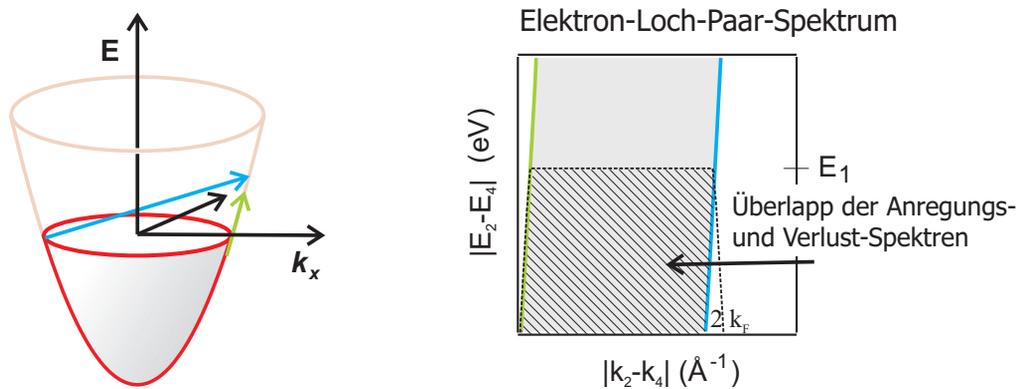
Zur Veranschaulichung dieser Bedingungen greife ich zunächst das Lehrbuchbeispiel eines zweidimensionalen freien Elektronengases auf und diskutiere, welche Implikationen schon die Forderung aus Gl. (4.7) hat. Dabei wird betrachtet, welche Kombinationen von Energie und Impuls eine angeregte Ladung und ein möglicher Streupartner haben können, um den Erhaltungssätzen zu genügen.

Beginnend bei der Relaxation eines Elektrons werden alle Energie- und Impulsüberträge gesucht, die in der Bandstruktur (Rotationsparaboloid in Abb. 4.11) auftreten

(a) Streuung aus einem Anfangszustand



(b) Elektron-Loch-Paar-Anregung



**Abbildung 4.11:** Kinematische Beschränkungen für die  $e$ - $e$ -Streuung in einem zweidimensionalen freien Elektronengas. Bei einem Streuprozess müssen Energie und Impuls erhalten sein, sich also das Energie-Verlust-Spektrum und das Elektron-Loch-Paar-Spektrum überlappen.

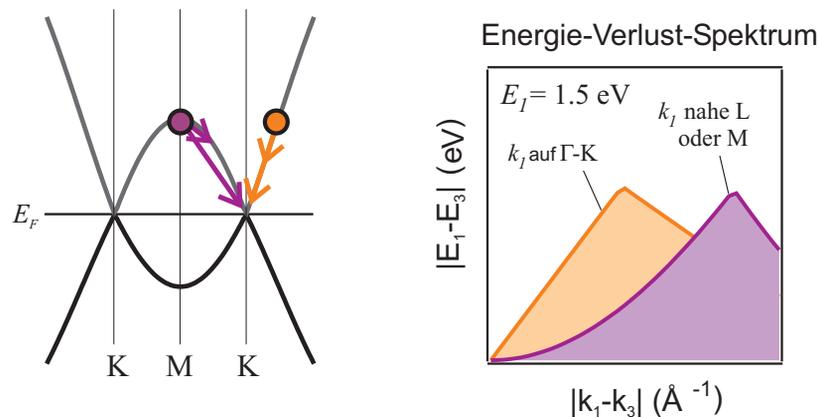
können. Der minimal mögliche Impulsübertrag entsteht, wenn ein Elektron der Energie  $E_1$  in Richtung Parabelzentrum streut, wie in Abb. 4.11(a) durch den orangefarbenen Pfeil symbolisiert. Die zulässigen Kombinationen aus Energie- und Impulsübertrag entsprechen der orangen Linie im Energie-Verlust-Spektrum. Dieses gibt alle in der Bandstruktur möglichen Energie- und Impulsübertrags-Kombinationen bei einer Relaxation an. Der maximale Impulsübertrag entsteht, wenn das Quasiteilchen auf die gegenüberliegende Seite des Paraboloiden übergeht (lila Pfeil). Alle anderen Möglichkeiten füllen im Energie-Verlust-Spektrum den Bereich zwischen orangen und lilafarbener Linie. Der maximale Energieübertrag ist auf die Überschussenergie  $E_1$  bezüglich des Fermi-Niveaus beschränkt.

Die genau umgekehrte Überlegung macht man für die Anregung des Streupartners, eines Elektron-Loch-Paares (Abbildungsteil (b)) und identifiziert wieder den minimal möglichen (grün) und maximal möglichen (blau) Impulsübertrag. Das Elektron-Loch-

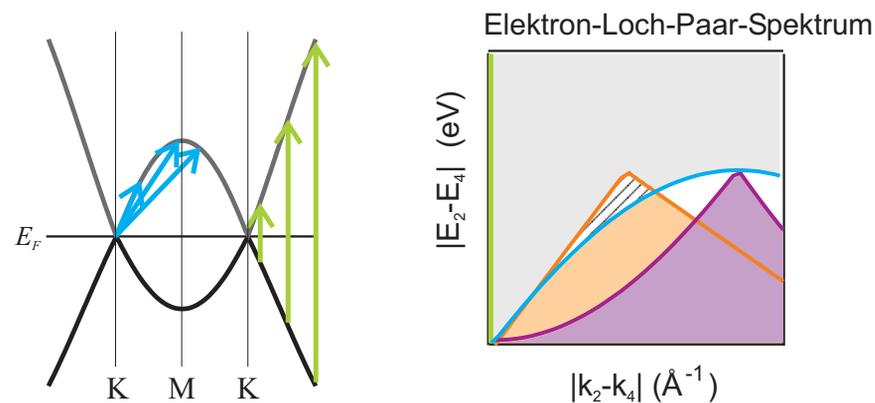
Paar-Spektrum gibt entsprechend die möglichen Energie-Impuls-Kombinationen für eine Anregung an. Beispielsweise werde ein Elektron-Loch-Paar mit verschwindender Energie angeregt. Sein maximaler Impuls entspricht gerade dem zweifachen Fermi-Wellenvektor  $k_F$ .

Für den gesamten Streuprozess müssen jetzt Energie- und Impulsüberträge der Teilprozesse betragsmäßig genau gleich sein. Grafisch entspricht das einem Überlapp von Energie-Verlust-Spektrum und Elektron-Loch-Paar-Spektrum (schraffierter Bereich). Je größer der schraffierte Bereich ist, umso höher kann der Phasenraum für die Streuung sein und umso höher kann die Streurrate sein.

(a) Streuung aus einem Anfangszustand



(b) Elektron-Loch-Paar-Anregung



**Abbildung 4.12:** Kinematische Beschränkungen für die  $e$ - $e$ -Streuung in einer Graphitschicht.

Eine analoge Überlegung soll jetzt mit Hilfe von Abbildung 4.12 in der speziellen Bandstruktur einer Graphitschicht durchgeführt werden. Dazu verwende ich

eine tight-binding-Bandstruktur (Gl.(4.1)), deren Skalierung jedoch an *ab-initio*-Rechnungen [Fas01] angepasst wurde, um die korrekte energetische Lage des Sattelpunktes nahe dem  $M$ -Punkt in der Brillouin-Zone zu erlangen.

Zunächst werde die Streuung eines Elektrons bei  $(E - E_F) = 1,5\text{eV}$  betrachtet. Es besteht eine Energie-Entartung, d. h., es gibt mehrere mögliche Anfangszustände, für die  $E(\mathbf{k}) = 1,5\text{eV}$  gilt; beispielsweise ein Quasiteilchen auf der  $\Gamma$ - $K$ -Linie (oranger Punkt in (a)). Es kann mit minimalem Impulsübertrag in Richtung  $K$ -Punkt streuen oder mit maximalem Impulsübertrag in einen Endzustand auf der  $\Gamma$ - $M$ -Linie in der Brillouin-Zone. Das Maximum des Energie-Verlust-Spektrums (orange Fläche) entspräche der Streuung in einen Endzustand direkt am  $K$ -Punkt. Ein Quasiteilchen nahe dem  $M$ -Punkt, oder in 3D-Graphit nahe dem  $L$ -Punkt ist lila dargestellt. Das Band verläuft an diesem Sattelpunkt sehr flach, d. h., das Quasiteilchen benötigt für einen kleinen Energieübertrag einen großen Impulsübertrag. Entsprechend verläuft das Energie-Verlust-Spektrum für kleine Impulse flach. Wird der Impulsübertrag größer, kann ein Quasiteilchen in Endzustände im steileren Bandbereich nahe dem  $K$ -Punkt streuen und deutlich mehr Energie abgeben. Das Energie-Verlust-Spektrum steigt an und erreicht für die Streuung zum  $K$ -Punkt wieder ein Maximum.

Im Elektron-Loch-Paar-Spektrum sind im betrachteten Energiebereich beliebige senkrechte Anregungen möglich (grün). Der maximale Impulsübertrag entsteht bei einer Anregung vom  $K$ -Punkt in Richtung  $M$ -Punkt (blau). Energie- und Impulserhaltung können jetzt wieder nur gelten, wenn beide Spektren überlappen. Dementsprechend ist für „lila“ Elektronen keine  $e$ - $e$ -Streuung möglich, d. h., Anregungen am  $M$ -Punkt müssten sehr langlebig sein. Für „orange“ Elektronen gibt es nun einen Überlapp-Bereich, also offene Relaxationskanäle, und sie sollten schneller relaxieren. Dieses Modell beschreibt also genau eine Anisotropie der Lebensdauer in der Brillouin-Zone, d.h., Elektronen mit gleicher Energie, aber verschiedenen Wellenvektoren, können unterschiedliche Lebensdauern haben.

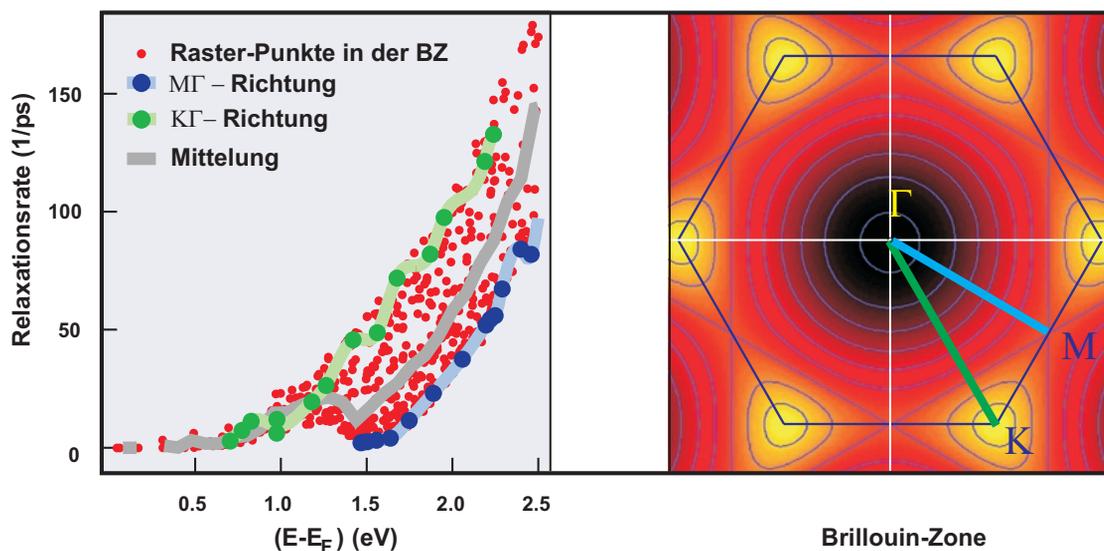
Im Energiebereich des Sattelpunktes ( $M$ -Punkt,  $(E - E_F) \approx 1,5\text{eV}$ ) beschränken die Randbedingungen durch Energie- und Impulserhaltung die Streuung in besonderem Maß, und die Relaxationsrate einiger  $\mathbf{k}$ -Zustände verschwindet. Das Gedankenexperiment ist konsistent mit dem Plateau in der Energieabhängigkeit der im realen Experiment gemessenen Relaxationsrate. In den 2PPE-Messungen wird über isoenergetische Zwischenzustände in der Brillouin-Zone gemittelt (siehe 4.2.1). Im Energiebereich um  $1,5\text{eV}$  über dem Fermi-Niveau steigt die Relaxationsrate mit zunehmender Energie nicht weiter an, weil dort auch sehr langlebige Zustände die Messung beeinflussen. Vermutlich ist das Plateau also eine Konsequenz der Anisotropie der Quasiteilchen-Lebensdauer in Graphit.

Diese stark vereinfachende Modellvorstellung soll dazu beitragen, die physikalischen Zusammenhänge zu erläutern, und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Im dreidimensionalen Volumenkristall weichen die Bänder von den benutzten 2D-Dispersionen ab. Die Auswirkungen von Energie- und Impulserhaltung auf die Quasiteilchen-Relaxation könnten in der realen Bandstruktur weniger strikt sein, weil die Bänder durch die Interlagen-Wechselwirkung gegenüber dem 2D-Modell aufspalten. Weiterhin

wurden Energie- und Impulserhaltung nur betragsmäßig und nicht vektoriell diskutiert. Die betragsmäßige Erfüllung der Erhaltungssätze stellt zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für die Quasiteilchen-Relaxation dar.

### 4.3.3 Vergleich mit *ab-initio*-Selbstenergie-Rechnungen

Spataru *et al.* führten eine *ab-initio*-Selbstenergie-Rechnung zur Bestimmung der Quasiteilchen-Lebensdauer in Graphit durch, deren Ergebnisse in Abbildung 4.13 dargestellt sind [Spa01b]. Die Autoren berechnen die Relaxationsraten für ein Gitter aus  $\mathbf{k}$ -Punkten in der Brillouin-Zone. Jeder rote Punkt entspricht einem solchen  $\mathbf{k}$ -Wert. Es existiert eine ausgeprägte Anisotropie der Lebensdauern und Relaxationsraten über die Brillouin-Zone hinweg.

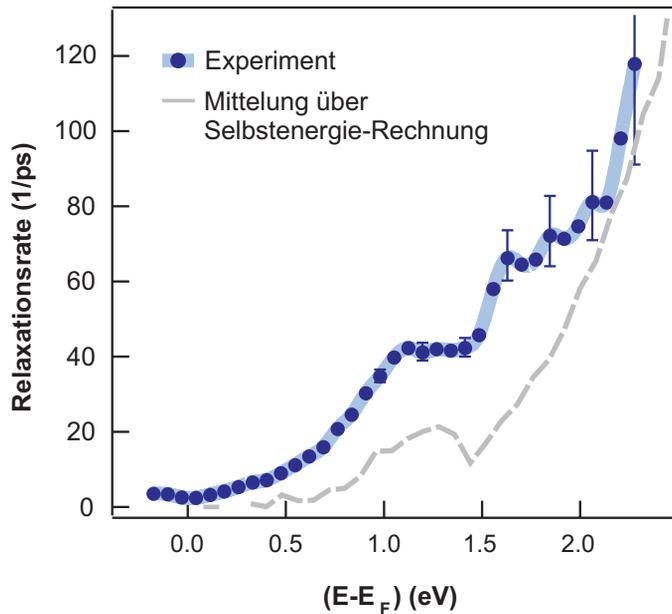


**Abbildung 4.13:** Quasiteilchen-Relaxationsrate in Graphit: *ab-initio*-Rechnung von Spataru [Spa01a]. Jeder Punkt entspricht einem  $\mathbf{k}$ -Wert in der Brillouin-Zone. Beispielhaft sind Punkte auf der  $\Gamma$ - $K$ -Linie und der  $\Gamma$ - $M$ -Linie gekennzeichnet. Die graue Linie stellt eine Mittelung über alle  $\mathbf{k}$ -Werte dar.

Quasiteilchen verschiedener Energie aus dem Bereich zwischen  $K$ -Punkt und  $\Gamma$ -Punkt (grün) zeigen eine hohe Relaxationsrate im Vergleich zu Quasiteilchen von der  $M$ - $\Gamma$ -Linie (blau). Besonders hervorzuheben ist die geringe Relaxationsrate für Teilchen nahe dem  $M$ -Punkt bei 1,5 eV – nämlich genau dort, wo in obigem Modell Energie- und Impulserhaltung bei einem Streuprozess nicht gleichzeitig erfüllt werden konnten.

Zum direkten Vergleich der Rechnungen mit unseren experimentellen Ergebnissen wurden die *ab-initio*-Streuraten über die gesamte Brillouin-Zone gemittelt (siehe Abb. 4.14).

Das lokale Minimum der gemittelten Relaxationsrate nach [Spa01b] bei 1,5 eV entsteht durch die Anisotropie der Relaxationsraten über die Brillouin-Zone. Lange Lebensdauern nahe dem  $M$ -Punkt verringern die mittlere Rate bei dieser Energie. Ein vergleichbarer Verlauf der gemessenen Relaxationsrate mit der Energie ist ein deutlicher experimen-



**Abbildung 4.14:** Vergleich der experimentellen Relaxationsraten und der gemittelten Werte aus [Spa01b].

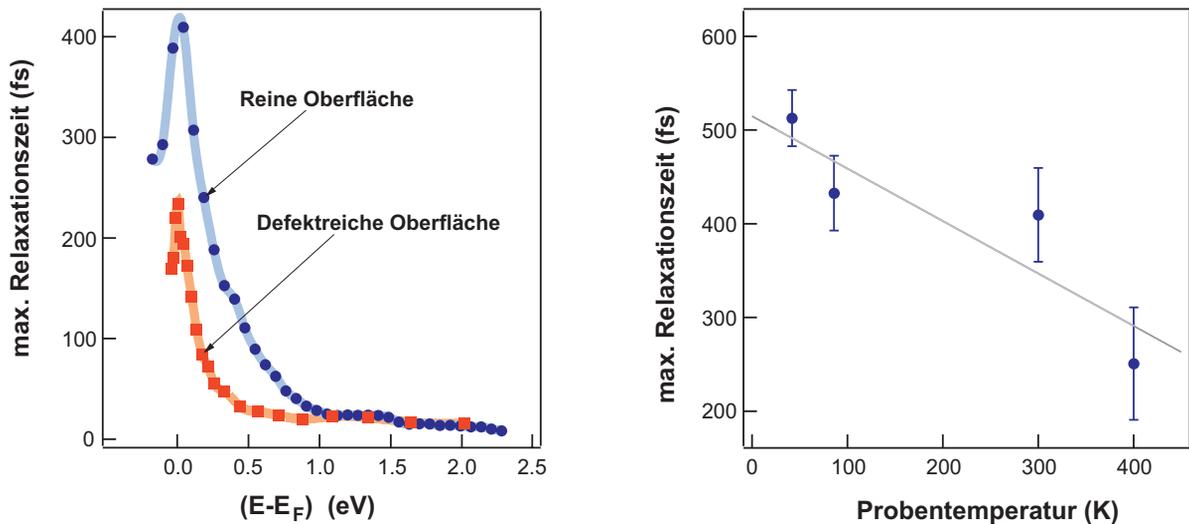
teller Hinweis auf Anisotropien der Quasiteilchen-Relaxationsrate. Die quantitative Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Relaxationsraten beruhen vermutlich auf den Relaxationsprozessen  $e-ph$ -Streuung und der Streuung an Defekten, welche die gesamten Relaxationsraten erhöhen. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben einen relativen Fehler der Messwerte zueinander an. Schwankungen der absoluten Lebensdauern zwischen den Messungen sind etwas größer.

#### 4.3.4 Einfluss von Fehlordnung

Energie- und Impulserhaltung in der Bandstruktur von Graphit schränken die Relaxationsraten ein und führen zu einer beobachteten Anisotropie der Quasiteilchen-Lebensdauern. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden durch Argon-Ionen-Beschuss (siehe 3.2.1) gezielt Defekte in die Oberfläche eingebracht und die Messungen der Dynamik wiederholt.

An der defektreichen Oberfläche läuft die Relaxationsdynamik im gesamten Energiebereich etwa um einen Faktor zwei schneller ab. Außerdem gibt es keinen signifikanten Hinweis auf ein Plateau, d. h. Anisotropien der Lebensdauern. An der Oberfläche wurde durch Argon-Ionen die Kristallstruktur zerstört und somit auch die Bandstruktur verändert. Vermutlich werden dadurch die kinematischen Einschränkungen aufgeweicht. Defekte stehen als elastische Streuzentren zur Verfügung und können den für die Relaxation nötigen Impulsübertrag bereitstellen oder ergänzen. Dadurch werden mehr Streuprozesse möglich und die Lebensdauern sinken ab. Durch zusätzliche Impulsquellen verliert die Dispersionsrelation nahe dem  $M$ -Punkt auch an Bedeutung für den Streuprozess, d.h., die Relaxation ist schneller möglich.

Ein alternativer Weg zum Einführen von Fehlordnung ist die Anregung von Phononen. In Abbildung 4.15(b) ist die maximale gemessene Relaxationszeit (nahe dem



**Abbildung 4.15:** Einfluss von Fehlordnung auf die Relaxationsdynamik in HOPG: Defekte und Phononen.

Fermi-Niveau) als Funktion der Probentemperatur aufgetragen. Die Phononen oder Gitterverzerrungen können die strengen Einschränkungen der Bandstruktur lockern oder zusätzlich als Streupartner dienen. Durch die Streuung an einem Phonon steht der für einen Streuprozess nötige Impuls bereit, und Energie- und Impulserhaltung können erfüllt werden. Bei steigender Temperatur, also steigender Anregung von Phononenmoden, fällt die Quasiteilchen-Lebensdauer demnach ab.

Der Einfluss von Fehlordnung auf die Quasiteilchen-Lebensdauer unterstützt nicht nur die Interpretation der Messergebnisse durch eine Lebensdauer-Anisotropie, sondern kann auch Diskrepanzen zu früheren Experimenten erklären. Xu *et al.* berichten von kürzeren Lebensdauern und sehen keine Hinweise auf eine Anisotropie in ihren Messungen an einer Caesium-dotierten HOPG-Oberfläche [Xu 96], ähnlich wie Ertel *et al.* in [Ert99]. Möglicherweise ist der Einfluss von Oberflächen-Defekten auf Volumen-Zustände für Photoemissions-Messungen bedeutender als bisher angenommen. Die Messungen zur Fehlordnung erweitern ebenfalls eine Studie über Defekt-Einfluss auf die Dynamik in Oberflächenzuständen auf Volumenzustände [Wei99].

## 4.4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die Dynamik von photoangeregten Elektronen in Graphit (HOPG) untersucht. Die Relaxation findet dabei auf zwei deutlich getrennten Zeitskalen statt. Ein schneller Abfall der angeregten Elektronenpopulation bis zu etwa 500 fs nach der Anregung kann der internen Thermalisierung des Elektronengases zugeordnet werden. Innerhalb von einigen Pikosekunden kühlt sich das heiße Elektronengas über Elektron-Phonon-Wechselwirkungen an das Gitter ab.

Die Relaxationszeiten während der Thermalisierungsphase konnten für Elektronen als  $(E - E_F) \geq 0,3 \text{ eV}$  mit der Quasiteilchen-Lebensdauer identifiziert werden. Eine

Anomalie in der Energieabhängigkeit der Quasiteilchen-Relaxationsrate weist auf eine Anisotropie der Lebensdauern in der Brillouin-Zone hin. Elektronen mit einer Energie von 1,5 eV nahe dem  $M$ -Punkt in der Brillouin-Zone können auf Grund der Unvereinbarkeit von Energie- und Impulserhaltung in der idealen Bandstruktur einer Graphitschicht nicht mit anderen Elektronen streuen und haben eine hohe Lebensdauer. Für dazu isoenergetische Elektronen mit Impuls auf der  $K$ - $\Gamma$ -Linie steht hingegen ein Phasenraum für die Streuung zur Verfügung und die Lebensdauer ist kürzer. Fehlordnung – Defekte an der Probenoberfläche und Phononen – beschleunigen die Dynamik, da sie zusätzliche Streuzentren bilden bzw. die lokale Bandstruktur verändern. Jüngste *ab-initio*-Rechnungen [Spa01b] unterstützen diese Interpretation der Messergebnisse.

Das bessere Verständnis der grundlegenden Relaxationsmechanismen in der anisotropen Bandstruktur von Graphit könnte auch helfen, einen Elementarschritt von photokatalytischen Reaktionen zu verstehen. Eine einfache Reaktion ist die substratvermittelte Photodesorption von Kalium von Graphit [Hel97, Pet01]. Dabei streut ein an der Oberfläche photoangeregtes Elektron in eine Adsorbatresonanz und kann dort die Desorption auslösen. Je höher die angeregte Elektronendichte im Energiebereich der Adsorbatresonanz ist, desto wahrscheinlicher ist ein Ladungstransfer an das Adsorbat. Nach Helsing *et al.* begünstigt die Singularität in der Zustandsdichte von Graphit bei  $(E - E_F) = 1,5$  eV die Photodesorption von Kalium von Graphit. Auf der Basis unserer experimentellen Ergebnisse ist möglicherweise nicht nur die hohe Zustandsdichte, sondern gerade die lange Lebensdauer von angeregten Elektronen im Bereich der Zustandsdichte-Singularität entscheidend für den Ladungstransfer vom HOPG-Substrat an das Adsorbat.