

10 Abschließende Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Relaxationsdynamik photoangeregter Elektronen und Löchern an Metall- und Halbleiter-Oberflächen. Die elektronischen Anregungen relaxieren vornehmlich über Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung und Streuung an Defekten. Die Arbeit gliedert sich nach den untersuchten Modellsystemen, an denen jeweils spezifische Fragestellungen und Relaxationsmechanismen diskutiert werden.

Zur experimentellen Untersuchung der Ladungsträgerdynamik wurde ein Experiment zur zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie mit Hilfe von Femtosekunden-Laserpulsen aufgebaut. Diese Methode erlaubt es hier, die auf einer Zeitskala von 10^{-14} s bis 10^{-11} s stattfindende Dynamik durch Anregungs-Abfrage-Experimente zu verfolgen. Dabei stört ein Pump-Laserpuls zunächst das elektronische System und ein zweiter, ggf. zeitverzögerter, ultravioletter-Laserpuls bildet die Elektronenverteilung durch Photoemission als Spektrum ab.

Quasiteilchen-Lebensdauern in Graphit (HOPG): Der Einfluss von Bandstruktur und Fehlordnung

In Graphit (HOPG) und Kohlenstoff-Nanoröhren findet die Relaxationsdynamik auf zwei deutlich getrennten Zeitskalen statt. Durch Elektron-Elektron-Streuung thermalisiert das angeregte Elektronengas innerhalb der ersten 500 fs nach der optischen Anregung weitgehend, wohingegen die Abkühlung von einer elektronischen Temperatur $T_e > 1000$ K auf die Gittertemperatur (40 – 400 K) über Elektron-Phonon-Kopplung mehrere Pikosekunden in Anspruch nimmt. Die zeitliche Trennung ermöglichte es, die durch Elektron-Elektron-Streuung begrenzten Lebensdauern von Quasiteilchen im Energiebereich von $-0,11 \text{ eV} \leq (E - E_F) \leq 2,3$ zu ermitteln (Kapitel 4). Die Energieabhängigkeit der Quasiteilchen-Lebensdauer zeichnet sich durch eine Anomalie zwischen 1,1 eV und 1,5 eV bezüglich des Fermi-Niveaus aus, also im Energiebereich eines Sattelpunktes in der elektronischen Bandstruktur. Die Messungen lassen dadurch auf eine besonders ausgeprägte Anisotropie der Quasiteilchen-Lebensdauer in diesem Energiebereich schließen. Diese Beobachtung kann anhand des für die Elektron-Elektron-Streuprozesse vorhergesagten Phasenraumvolumens schon in einem einfachen Modell verstanden werden. In einer Graphitschicht ist die Streuung eines Quasiteilchens am M -Punkt der Brillouin-Zone auf Grund der Randbedingungen von Energie- und Impulserhaltung nicht möglich, wohingegen für dazu isoenergetische Quasiteilchen auf der K - Γ -Linie ein endlicher Phasenraum, d. h. mögliche Streupartner und Endzustände,

für die Streuung zur Verfügung steht. Auch *ab-initio*-Selbstenergie-Rechnungen für die Quasiteilchen-Lebensdauer in Graphit zeigen eine ähnliche Anisotropie der Lebensdauern, die sich ebenfalls durch eine Anomalie der mittleren Lebensdauer im diskutierten Energiebereich auszeichnet [Spa01b]. Die Interpretation der Ergebnisse wird auch durch Experimente an einer defektreichen Oberfläche und temperaturabhängige Messungen unterstützt, welche zeigen, dass dynamische wie auch statische Gitter-Fehlerrordnungen, wie Defekte und Phononen, die Relaxationsraten beschleunigen.

Messung der Elektron-Phonon-Kopplung: Von Kohlenstoff-Nanoröhren bis Magnesiumdiborid

Für eine zweite Gruppe von Experimenten (Kapitel 5 und 6) wurde die Zwei-Photonen-Photoemission so eingesetzt, dass der Energiefluss zwischen dem Elektronengas und dem Gitter als Funktion der Zeit nach einer optischen Anregung gemessen werden kann. Aus dieser Energietransfer-Rate kann, z. B. mit Hilfe der Theorie von Allen [All87], der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ bestimmt werden.

Den Ausgangspunkt stellten die Messungen an Graphit (HOPG)-Proben dar. Die Beobachtung des Temperaturverlaufs im elektronischen System nach optischer Anregung ergab eine Kopplungsstärke von $\lambda = (3 \pm 1) \cdot 10^{-4}$. Obwohl einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren wie HOPG aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen aufgebaut sind, ist die Elektron-Phonon-Kopplung $\lambda = (4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ höher¹ als in HOPG. Die, z. B. im Vergleich zu Edelmetallen, jedoch schwache Kopplung unterstützt umstrittene Transportmessungen an Kohlenstoff-Nanoröhren, die von Streulängen über $1 \mu m$ berichten [Fra98, Bac00]. Als System mit vermutlich starker *e-ph*-Kopplung wurde der Supraleiter Magnesiumdiborid ($T_C = 39$ K) untersucht (Kapitel 5). Der ermittelte Wert der *e-ph*-Kopplungskonstante $\lambda = 0,73 \pm 0,45$ ist mit jüngsten *ab-initio*-Rechnungen [Cho02b] konsistent, durch welche die anisotrope *e-ph*-Kopplung in MgB_2 umfassend verständlich wird.

Die Zwei-Photonen-Photoemission konnte erfolgreich zur Messung der *e-ph*-Kopplungsstärke in Materialien angewandt werden, deren *e-ph*-Kopplungsparameter λ sich über drei Größenordnungen erstrecken. Mit der 2PPE kann die Energietransfer-Rate zwischen Elektronengas und Gitter für beliebige – auch nicht thermalisierte – Elektronenverteilungen bestimmt werden. Bisherige zeitaufgelöste Verfahren, z. B. die zuvor von Allen [All87] vorgeschlagene und von Brorson *et al.* umgesetzte Messung der *e-ph*-Kopplung über fs-Pump-Abfrage-Reflektivitätsmessungen [Bro90] bauen auf der Annahme einer thermischen Elektronenverteilung auf.

Neben der Bestimmung des *e-ph*-Kopplungsparameters stellen die 2PPE-Experimente an MgB_2 , meines Wissens nach, auch die ersten zeitaufgelösten Messungen der elektronischen Energierelaxationszeiten in dem Supraleiter dar. Die Relaxationszeiten steigen mit abnehmender Energie von 16 fs bei 4,1 eV bezüglich des Fermi-Niveaus exponentiell auf 176 fs bei 0,1 eV an.

¹Im direkten Vergleich der gemessenen Energietransfer-Raten vom Elektronengas an das Gitter ist der Unterschied zwischen HOPG und Nanoröhren signifikant, obwohl die Fehlergrenzen für die absoluten Werte überlappen.

Konkurrenz zwischen e - e -Streuung und e - ph -Streuung und die dynamische Verschiebung des chemischen Potentials

In den Photoemissionsspektren von Graphit konnten die Thermalisierung und die Abkühlung des Elektronengases auf die Gittertemperatur nachvollzogen werden. Die Anregungs-Photoemissionsspektren weisen bei genauer Analyse eine Asymmetrie bezüglich des Fermi-Niveaus auf. In einem einfachen Modell auf der Basis thermalisierter Elektronenverteilungen resultiert diese Asymmetrie aus einer dynamischen Verschiebung des chemischen Potentials $\mu(T)$ bei optischer Anregung gegenüber dem Gleichgewichtswert. Die Modellvorstellung wurde durch Messungen der Relaxationsdynamik an einer Cu(111)-Oberfläche, die als Vergleichssystem diente, unterstützt. Weiterhin wird gezeigt, dass in Kupfer die Elektron-Phonon-Streuung und Elektron-Elektron-Streuung als Relaxationskanäle auf ähnlichen Zeitskalen konkurrieren. Die Spektren lassen sich nicht durch eine Fermi-Dirac-Funktion beschreiben, bevor die Intensität der Anregung in den PE-Spektren unter die Nachweisgrenze abgesunken ist. Daraus kann eine Thermalisierungszeit des Elektronengases von $\tau_t > 1$ ps abgeschätzt werden.

Relaxationsdynamik im Ag(111)-Oberflächenzustand

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Relaxationsdynamik von photoinduzierten Löchern im Ag(111)-Shockley-Oberflächenzustand erstmals mit zeitaufgelöster Photoemission für Gittertemperaturen von 20–300 K untersucht. Überraschenderweise zeigen die Temperaturabhängigkeiten der aus hochaufgelöster Photoemission gewonnenen Linienbreite (aus [Eig02]) und der mit zeitaufgelöster Photoemission gemessenen Relaxationszeiten entgegengesetzte Trends. Die Energie-Relaxationszeiten aus dem 2PPE-Experiment nehmen mit steigender Temperatur zu, während die Linienbreiten-Messungen einer stark abnehmenden Relaxationszeit entsprechen. Vermutlich lässt sich diese Diskrepanz durch reine Dephasierung der Anregungen im Oberflächenzustand, die in die Linienbreitenmessung, nicht aber in die zeitaufgelöste Relaxationszeitmessung, eingehen erklären. Möglicherweise ist für die Zunahme der Energierelaxationszeit bei steigender Temperatur im 2PPE-Experiment die Kopplung des Oberflächenbandes an die Volumenbänder durch e - ph -Streuung entscheidend. Die e - ph -Streuraten sind in etwa proportional zur Temperatur [Eig02], und somit könnten die im Vergleich zu den Relaxationszeiten im Oberflächenzustand längeren Relaxationszeiten in den Volumenbändern mit steigender Temperatur auch an Bedeutung für die Dynamik im Oberflächenzustand gewinnen. Damit stiege die Relaxationszeit im Oberflächenzustand mit der Temperatur scheinbar an.

Charakterisierung der Nanorohr-Probe: optische Absorption und Inertgas-Adsorption

Neben den Experimenten zur Ladungsträgerdynamik wurde die optische Absorptionsspektroskopie zur Analyse der Nanorohr-Proben eingesetzt (Abschnitt 6.2). Aus der Feinstruktur der Absorptions-Peaks wurde auf die statistische Zusammensetzung der Probe, d. h., auf die vorliegende Chiralitätsverteilung geschlossen. Ausgehend von der von Rinzier und Koautoren gemessenen Durchmesserverteilung der Röhren [Rin98] sind

demnach die Röhren mit einer Chiralität nahe der armchair-Richtung ($\Theta = 30^\circ \pm 6^\circ$) statistisch besonders stark gewichtet.

Das abschließende Kapitel 9 berichtet von Vorarbeiten zur gezielten Modifikation der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren. Um die Wechselwirkung einfacher Adsorbate mit der Nanorohr-Probe zu studieren, wurde die Adsorptions- und Desorptionskinetik von Inertgasen (Xe, CH₄, SF₆) auf HOPG und Kohlenstoff-Nanoröhren mit Haftkoeffizienten-Messungen und Thermischer-Desorptions-Spektroskopie untersucht. Die Bindungsenergien der Gase sind jeweils auf der Nanorohr-Probe höher (ca. 18% für Xe) als auf Graphit. Der Vergleich mit Molekularmechnik-Rechnungen erklärt den Unterschied zwischen Nanorohr-Probe und HOPG als Koordinationseffekt der Adsorbate an der Oberfläche.

Ausblick

Auf der Basis der gewonnenen Ergebnisse könnte die Elektronendynamik in weiteren Experimenten gezielt durch Adsorbate, Dotierungen oder Defekte beeinflusst werden. Eine mögliche Zielvorstellung wäre z. B. der Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren in Gassensoren als Sonden für Adsorbate.

Ausgangspunkt für ein weiterführendes Verständnis der Grundlagen der Elektronendynamik an Metall- und Halbmetall-Oberflächen könnte eine umfassende Modellierung der Relaxationsdynamik unter Berücksichtigung aller miteinander konkurrierenden Streuprozesse und der nicht-thermischen, hochangeregten Elektronenverteilungen sein.

Eine experimentelle Herausforderung stellt nach wie vor das Studium der Elektronendynamik von niederdimensionalen elektronischen Strukturen dar. Nächste Schritte könnten hier die Untersuchungen von einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren auf einer gestuften Halbleiter-Oberfläche und von einzelnen Graphitschichten darstellen.