

1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Arbeit wichtigen Konzepte und Techniken erläutert. Zunächst wird auf die Absorption von Licht in Metallen eingegangen. Anschließend werden die elementaren Streuprozesse, deren Untersuchung den Kern dieser Arbeit bildet, besprochen. Das 2-Temperatur-Modell als zentrales Analyse-Werkzeug und die Photoelektronen-Spektroskopie als zentrale Untersuchungsmethode bilden den Schluss des Kapitels.

1.1 Absorption von Licht in Metallen

Mikroskopisch gesehen erzeugt das elektrische Feld der einfallenden Welle im Metall eine Polarisation, die entweder zu einer kohärenten Abstrahlung einer reflektierten Welle führt oder aber durch Streuprozesse der Elektronen zur Dekohärenz der Polarisation mit der Lichtwelle und damit Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, d. h. Absorption der Strahlung, führt [Pet97, Ech00]. Da der Impuls eines Photons im sichtbaren Bereich viel geringer ist als der eines Elektrons im Festkörper¹, sind für einen Absorptionsprozess die Übergänge in der Bandstruktur nahezu vertikal (Abb. 1.1), es sei denn, der Impuls wird durch einen Streuprozess mit einem Phonon, einem Defekt oder der Potentialstufe an der Oberfläche bereitgestellt (Abb. 1.1 links).²

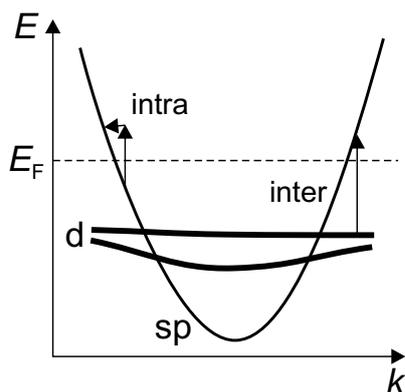


Abbildung 1.1: Absorption eines Photons in einem Metall mit sp- und d-Bändern (z. B. Cu). Direkte (interband-) Absorption erfolgt von einem Band in ein zweites, sofern die Photonenenergie ausreicht, um vom d-Band über das Fermi-Niveau zu kommen. Indirekte (intraband-) Übergänge sind auch bei kleineren Energien möglich, erfordern aber zusätzlich einen Streuvorgang, z. B. mit einem Phonon, um die Impulserhaltung zu gewährleisten.

¹Photon: $p = E/c$, Elektron $p = \sqrt{2mE}$.

²Defekte bzw. Potentialsprünge brechen die Translationssymmetrie des Gitters und erlauben somit die Verletzung der Impulserhaltung nach Gl. 1.37.

1.1.1 Optische Eindringtiefe

Bestrahlt man eine Metalloberfläche mit Licht, wird ein Teil des Lichts reflektiert, während der Rest absorbiert wird und zu einer optischen Anregung des Metalls führt. Die absorbierte Energiedichte einer elektromagnetischen Welle mit Wellenlänge λ wird bestimmt durch die beleuchtete Fläche und die Eindringtiefe δ des Lichts [Wea81], welche gegeben ist durch

$$\delta = \lambda/4\pi n'', \quad (1.1)$$

wobei die Intensität I der einfallenden elektromagnetischen Welle exponentiell in die Tiefe abfällt

$$I(z) = e^{-z/\delta} \quad (1.2)$$

und n'' der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex \mathbf{n} des Metalls ist:

$$\mathbf{n} = n' + in''. \quad (1.3)$$

In Schichtsystemen, z. B. Metallfilmen auf Substraten, treten an den Grenzflächen Mehrfachreflektionen auf. Die Intensität fällt dann im Allgemeinen nur noch näherungsweise exponentiell mit der Tiefe ab. Das exakte Anregungsprofil kann mit den sog. *Airy-Formeln* berechnet werden [Yeh88].

1.1.2 Thermalisierung

Im thermischen Gleichgewicht folgen Elektronen der Fermi-Dirac-Statistik mit der Verteilungsfunktion

$$f(E; \mu, T) = (e^{(E-\mu)/k_B T} + 1)^{-1}, \quad (1.4)$$

genannt Fermi-Dirac-Verteilung bzw. -Funktion. Durch die Absorption eines Lichtpulses der Photonenenergie $h\nu$ werden Elektronen von besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus E_F in zuvor unbesetzte Zustände oberhalb von E_F angeregt. Die tiefst liegenden Elektronen, die so durch einen Ein-Photonen-Prozess angeregt werden können, liegen maximal $h\nu$ unterhalb E_F , während Elektronen, die zuvor am Fermi-Niveau waren, maximal in einen Zustand $h\nu$ oberhalb von E_F angeregt werden. Betrachtet man die Verteilungsfunktion der Elektronen (Abb. 1.2, oben), so führt die optische Anregung zum Zeitpunkt $t = 0$ des Eintreffens des Lichtpulses zu einer Versetzung einer „rechteckigen“ Verteilung um einen Photonenenergie $h\nu$ von unterhalb E_F nach oberhalb E_F . Die energetische „Breite“ des Rechtecks ist $h\nu$, während die „Höhe“ des Rechtecks von der Anregungsdichte abhängt, d. h. vom relativen Anteil der angeregten Elektronen bezogen auf die Zahl der anregbaren Elektronen. Im rechten Teil der Abbildung ist das am Beispiel einer Messung des Photoelektronenspektrums einer Ru(0001)-Oberfläche für verschiedene Anregungsdichten mit einer Photonenenergie von $h\nu = 1.55$ eV gezeigt (logarithmische Skala).

Diese rechteckige Versetzung führt zu einer stark nicht-thermischen Verteilung der Elektronen. Diese werden daher durch Streuprozesse untereinander (Elektron-Elektron-Streuung) und mit dem Gitter (Elektron-Phonon-Streuung) wieder auf eine Fermi-Dirac-Verteilung

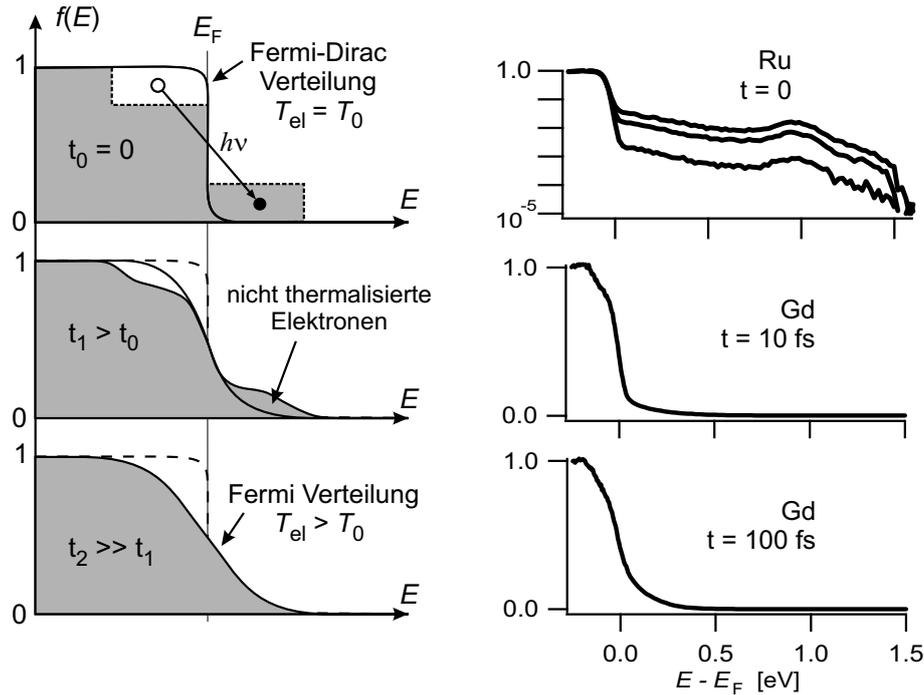


Abbildung 1.2: Thermalisierung eines optisch angeregten Elektronengases, links schematisch, rechts experimentelle Beispiele (Photoelektronenspektren). Oben: Optische Anregung versetzt eine nahezu rechteckige Verteilung über das Fermi-Niveau E_F . Mitte: Elektron-Elektron-Streuung führt zur Umverteilung in Richtung einer Fermi-Dirac-Verteilung mit erhöhter Elektronentemperatur T_{el} (unten).

zustreben (Abb. 1.2, Mitte), wobei wegen des zusätzlichen Energieeintrags durch den optischen Anregungspuls die Endtemperatur T_{el} über der Temperatur T_0 vor der Anregung liegen wird (Abb. 1.2, unten).

Dieser Prozess wird in der Literatur als *Thermalisierung* des Elektronensystems bezeichnet. Die Dauer von der optischen Anregung bis zum Erreichen einer thermischen Verteilung wird als *Thermalisierungszeit* bezeichnet. Hierfür gibt es keine einheitliche Definition, vielmehr gibt es eine Reihe verschiedener Kriterien [Fan92b, Moo02, Her02, Ret02]. Es wird aber übereinstimmend beobachtet, dass bei hohen Anregungsdichten die Thermalisierungszeit kürzer ist [Fan92b, Ret02], was daran liegt, dass dann das Anzahl-Verhältnis der besetzten zu unbesetzten Zuständen günstiger, also der Phasenraum für Streuprozesse größer ist und zudem eine stark nicht-thermische Verteilung mit einer heißen Fermi-Verteilung am ehesten vergleichbar ist. Da bei Elektron-Phonon-Stößen nur ein geringer Energieübertrag von maximal einigen 10 meV stattfindet, ist für die Thermalisierung hauptsächlich die Elektron-Elektron-Streuung verantwortlich. Dennoch kann es bereits während der Thermalisierung einen signifikanten Energietransfer an das Gitter oder durch Transport heißer Elektronen an das tiefer liegende Volumen geben. Aus diesem Grund kann das Elektronensystem während der Thermalisierungszeit nicht isoliert betrachtet werden, insbesondere wenn eine quantitative Beschreibung der Dynamik angestrebt wird.

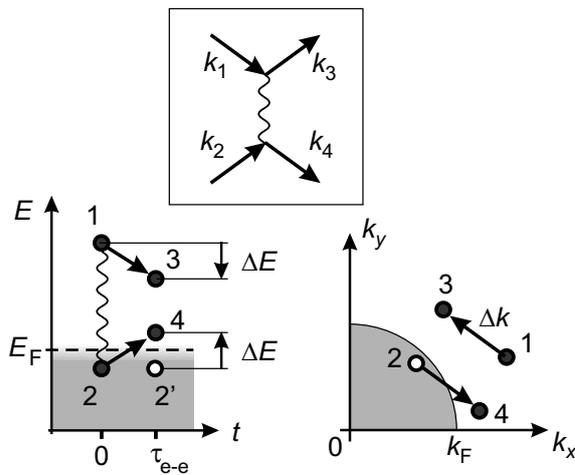


Abbildung 1.3: Schema der Elektron-Elektron-Streuung. Oben das Feynman-Diagramm und links die Energie-Darstellung. Ein Elektron 1 streut mit einem Elektron 2 des Fermi-Sees und überträgt dabei die Energie ΔE auf seinen Stoßpartner. Anschließend bleiben zwei angeregte Elektronen 3 und 4 und ein Loch $2'$ zurück. Insgesamt führen solche Streuprozesse dazu, dass sich die Zahl der angeregten Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus vergrößert und weiter weg davon verkleinert. Rechts im reziproken Raum wird die Impulserhaltung und der Impulsübertrag Δk deutlich.

1.2 Elementare Streuprozesse in Festkörpern

In diesem Abschnitt werden die elementaren Streuprozesse zwischen (Quasi-)Teilchen in Festkörpern besprochen. Zentrale Größe ist dabei die Lebensdauer τ eines Zustands, also die mittlere Zeit, die zwischen zwei Streuprozessen vergeht. Die Population des Zustands wird folglich exponentiell mit einer Zeitkonstanten von τ abnehmen. In der Spektroskopie äußert sich eine endliche Lebensdauer als (natürliche) Linienbreite Γ des beobachteten Zustands. Beide Größen sind durch

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (1.5)$$

miteinander verknüpft. Wenn die Streuprozesse elastisch oder quasi-elastisch sind, geht zwar die Phasenbeziehung verloren, aber die Population nimmt nicht ab. Dies wird als *Dephasierung* bezeichnet und führt zu einer vergrößerten Linienbreite, so dass Gl. 1.5 um eine Dephasierungszeit τ_0 erweitert werden muss:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} + \frac{\hbar}{2\tau_0}. \quad (1.6)$$

Die Lebensdauer eines elektronischen Zustands kann mit der 2PPE und zeitaufgelösten Photoemission direkt als Populationsabnahme beobachtet werden. Um Verwechslungen mit der Dephasierungszeit zu vermeiden, wird im Rest der Arbeit die zugehörige Zeitkonstante τ als Populations-Lebensdauer bezeichnet. Zusätzlich kann in ausgewählten Fällen mit der zeitaufgelösten Photoemission die Linienbreite untersucht werden. Im Folgenden werden die für die untersuchten Systeme wichtigsten Prozesse, die Elektron-Elektron (e-e)-Streuung, die Elektron-Phonon (e-ph)-Streuung und die Elektron-Magnon (e-m)-Streuung, diskutiert und ihre Beiträge zur Linienbreite bzw. Lebensdauer angegeben.

1.2.1 Elektron-Elektron-Streuung

Die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten [Pin66] behandelt die Quasiteilchen-Lebensdauer eines angeregten Elektrons bzw. Loches unter Berücksichtigung der e-e-Streuung. Abbildung 1.3

zeigt schematisch einen e-e-Streuvorgang. Das Elektron 1 mit der Energie E_i streut mit einem Elektron 2 des Fermi-Sees, so dass anschließend zwei angeregte Elektronen 3 und 4 und ein Loch 2' zurückbleiben. Die Energie der Elektronen nach dem Stoß ist dabei aus Gründen der Energieerhaltung kleiner als E_i . Diese Betrachtung gilt gleichermaßen für ein Loch. Eine Berechnung der Linienbreite unter Berücksichtigung der Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung durch die übrigen Elektronen führt auf die Gleichung [Mat98]

$$\Gamma_{e-e} = \beta(E_i - E_F)^2. \quad (1.7)$$

Der Vorfaktor $\beta = 1.1 \times 10^{-3} r_s^{-5/2}$ hängt über Radius-Parameter r_s von der Elektronendichte ab [Pin66, Kit96] und die Energien werden in eV angegeben. Diese Energieabhängigkeit kann mit dem für die Streuprozesse zur Verfügung stehenden Phasenraum begründet werden (siehe Abb. 1.3, rechts unten): Für das primäre Elektron stehen alle Zustände zwischen E_F und E_i zur Verfügung, für den Streupartner ebenfalls. Die Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung ist für die Abhängigkeit von r_s verantwortlich.

Bei endlichen Temperaturen vergrößert sich aufgrund der Verbreiterung der Fermi-Funktion der Phasenraum, so dass die Linienbreite auch temperaturabhängig wird

$$\Gamma_{e-e} = \beta[(\pi k_B T)^2 + (E_i - E_F)^2], \quad (1.8)$$

wobei der Effekt nur bei sehr hohen Temperaturen ($k_B T \approx E_i$) eine Rolle spielt und normalerweise vom Beitrag der e-ph-Streuung überdeckt wird. In meiner Arbeit ist es mir gelungen mit der zeitaufgelösten Photoemission den T^2 -Beitrag zu beobachten, da mit Femtosekunden-Laseranregung für sehr kurze Zeiten hohe Elektronentemperaturen (> 1000 K) erzeugt werden können, während das Gitter kalt bleibt. Dies wird in Kapitel 5 am besetzten Oberflächenzustand (also für ein Photo-Loch) der Gd(0001)-Oberfläche demonstriert.

Die e-e-Streuung führt wegen der gleichen Massen der Streupartner zu einem typischerweise großen Energieverlust des primären Elektrons: Im Mittel verliert es bei einem Streueignis $1/2$ seiner Energie [Rit65]. Somit kann auch ein Populationszerfall beobachtet werden. Die Zeitkonstanten können dabei mit Hilfe der Beziehung $\tau = \hbar/\Gamma$ anhand von Gl. 1.8 zumindest im qualitativen Verlauf interpretiert werden [Pet97, Wol98]. Allerdings muss man hier beachten, dass die sekundären Elektronen (Elektron 4 in Abb. 1.3) bei tieferen Energien zu einem Anstieg der Population führen und somit für Energien $< \frac{1}{2}h\nu$ der Populationszerfall nicht als Quasiteilchen-Lebensdauer interpretiert werden kann. Lebensdauern im Limit kleiner Anregungsdichten wurden bereits ausführlich mit der 2PPE untersucht, siehe den Übersichtsartikel [Pet97]. In Kapitel 3 wird die Populations-Lebensdauer von Elektronen im Leitungsband von Kupfer-Filmen untersucht, wobei durch eine Schichtdickenabhängigkeit der Einfluss des Transports auf die experimentell gefundene Lebensdauer bestimmt worden ist.

1.2.2 Elektron-Phonon-Streuung

Elektronen streuen mit dem Gitter unter Emission oder Absorption eines Phonons. Typische Phononenenergien sind von der Größenordnung von wenigen 10 meV, so dass der

Streuvorgang für ein hoch angeregtes Elektron als quasielastisch betrachtet werden kann. Lediglich für Zustände, die näher als $\hbar\omega_D$ am Fermi-Niveau sind, beobachtet man eine signifikante Energieabhängigkeit [Mat98, Eig02, Rei03]. Für hohe Temperaturen größer als die Debye-Temperatur Θ_D , $T > \Theta_D$ ist der Beitrag der e-ph-Streuung zur Linienbreite eines Photo-Loches proportional zur Temperatur und zum sog. Mass-Enhancement-Parameter λ [All99],

$$\Gamma_{\text{e-ph}} \approx 2\pi\lambda k_B T. \quad (1.9)$$

Meistens wird der lineare Verlauf schon für Temperaturen deutlich unter der Debye-Temperatur beobachtet [Eig03, Reh03]. Der Grund für den linearen Anstieg ist die Tatsache, dass die Besetzungszahl der Phononen näherungsweise linear mit der Temperatur ansteigt [Eig03] und diese Besetzungszahl geht wiederum linear in die e-ph-Streurate ein (Gl. A.7). Der Mass-Enhancement-Parameter beschreibt den durch die e-ph-Kopplung verursachten zusätzlichen Beitrag zur effektiven Masse eines Elektrons in der Nähe der Fermi-Kante: $m_{\text{eff}} = 1 + \lambda$. Typische Werte für λ liegen, je nach Stärke der e-ph-Kopplung, im Bereich 0.01 bis 1 [McM68], wobei Werte um 1 für Supraleiter gemessen worden sind (im normal leitenden Zustand) [Rei03]. Die lineare Temperaturabhängigkeit nach Gl. 1.9 wurde für eine Reihe von Metallen mit Photoemission [McD95, Car97, Bal98, Fed02, Eig02, Rei03] und Tunnelspektroskopie [Reh03] verifiziert. Berechnungen von λ für Gadolinium im Volumen finden sich in [Skr90] und für Oberflächenzustände auf Edelmetalloberflächen in [Eig03].

Die Beschreibung der e-ph-Kopplung durch nur eine einzige Zahl wird für Energien $E \leq \hbar\omega_D$ ungenau. Eine Berechnung der Kopplungsstärke für solche Fälle findet sich in [All87, Eig03]. Ebenso ist es nicht von vornherein klar, dass Oberflächenzustände die gleiche e-ph-Kopplung wie Volumenzustände zeigen. Für die Oberflächenzustände von Cu(111) und Ag(111) wurde gezeigt, dass die Rayleigh-Oberflächenphonon-Mode etwa 30% zur Linienbreite beiträgt, während für den deutlich weniger an der Oberfläche lokalisierten Oberflächenzustand von Al(111) die Rayleigh-Mode nur 10% beiträgt.

1.2.3 Elektron-Magnon-Streuung

In magnetischen Materialien können Elektronen auch Energie mit dem magnetischen System austauschen. Das Elektron kann in einem *Stoner-Prozess* seinen Spin umklappen und gewinnt bzw. verliert dabei einen Energiebetrag, der der Stoner-Aufspaltung des entsprechenden Bandes entspricht. Diese Energie ist abhängig vom betrachteten Band und typischerweise sehr groß: für Leitungsband-Elektronen in Gd, z. B. etwa 0.7 eV bei tiefen Temperaturen, für 4f-Elektronen sogar 11 eV. Ein solcher Stoner-Prozess ist also unwahrscheinlich, weil in der Regel keine besetzten und unbesetzten Zustände mit derart großen Energieunterschieden existieren.

In einem Ferromagneten gibt es jedoch auch Anregungen mit geringerer Energie als die Stoner-Anregung: die sog. *Spin-Wellen* oder *Magnonen*. Bei dieser Anregung wird nicht ein einzelner Spin umgeklappt, sondern viele Spins um einen kleinen Betrag ausgelenkt, so dass sich die Energie über viele Spins verteilt [Iba02]. Die Dispersionsrelation für Magnonen ist für kleine Wellenvektoren parabolisch. Typische Magnonen-Energien liegen im

Bereich weniger 10 meV, sind also mit Phononenenergien vergleichbar. Ein Elektron kann somit unter Emission oder Absorption eines Magnons quasielastisch streuen. Beispielsweise hat Fedorov [Fed02] für den besetzten Oberflächenzustand von Gd(0001) bei $T = 20$ K eine endliche Spin-Polarisation mit einer Majoritätskomponente $P'(\uparrow) = 0.87$ beobachtet. Die unterschiedliche Linienbreite für Minoritäts- und Majoritätskomponente wurde mit unterschiedlichen Beiträgen der e-m-Streuung erklärt. Zuvor hatte Allen [All01] die Streurrate mit einer Rechnung im s-f Modell, welches die Wechselwirkung eines lokalisierten Spins S mit delokalisierten Elektronen eines Leitungsbands mittels eines effektiven Austauschintegral J beschreibt, berechnet (siehe auch Anhang C). Für ein Minoritäts-Elektron in einem besetzten Oberflächenzustand gibt er für die inverse Streurrate für e-m-Streuung an:

$$\Gamma_{e-m,\downarrow} = \frac{\pi P'(\uparrow)}{2S} (2JS)^2 \mathcal{D}. \quad (1.10)$$

Der Faktor $2JS$ ist die Austauschaufspaltung J (in Gd 0.7 eV) und \mathcal{D} bezeichnet die Zustandsdichte der möglichen Zerfallskanäle im Oberflächenzustand (die Streuung in Volumenzustände wird also vernachlässigt):

$$\mathcal{D} = \frac{\sqrt{3} |m_{\text{eff}}| a^2}{2\pi \hbar^2}. \quad (1.11)$$

Hier geht die effektive Masse m_{eff} des Oberflächenzustands und die Gitterkonstante a ein. In [Fed02] wurde die Linienbreite des Oberflächenzustands von Gd(0001) mit Gl. 1.10 angegeben, allerdings setzt der Autor eine deutlich zu kleine effektive Masse von $m_{\text{eff}} = 1.21$ ein. Dispersionsmessungen in der gleichen Arbeit und Messungen mit Rastertunnelspektroskopie [Bau02] legen jedoch eine weitaus größere effektive Masse $m_{\text{eff}} \geq 5$ nahe, so dass die Gültigkeit von Gl. 1.10 in Frage zu stellen ist (s. Abschn. 5.1.1). Eine systematische Studie [Weg04, Bau05] der Linienbreiten von Oberflächenzuständen verschiedener Lanthanid-(0001)-Oberflächen zeigt, dass die e-m-Streuung für den unbesetzten Minoritäts-Oberflächenzustand etwa 0.1 eV zur Linienbreite beiträgt, für den besetzten Zustand aber sehr klein sein muss.

Ausblick

In Kapitel 5 wird die transiente Linienbreite des Oberflächenzustandes von Gd(0001) nach optischer Anregung untersucht und mit Hilfe der Gleichungen 1.8 und 1.9 interpretiert. Es wird sich zeigen, dass es zunächst zu einem quasi-instantanen Anstieg der Linienbreite aufgrund der e-e-Streuung kommt. Während das Elektronengas abkühlt und seine Energie an das Gitter abgibt, steigt der Beitrag der e-ph-Streuung und die e-e-Komponente sinkt ab.

1.3 Ferromagnetismus

In einem Ferromagneten stellt sich unterhalb der Curie-Temperatur T_C auch ohne äußeres Magnetfeld eine spontane Magnetisierung \mathbf{M} ein. Diese kommt zustande durch eine langreichweitige parallele Ordnung der mikroskopischen magnetischen Momente $\boldsymbol{\mu}_i$, die sich

aus den Bahnmomenten und den Spinmomenten der Elektronen zusammensetzen³ [Iba02]:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (1.12)$$

Die parallele Ausrichtung benachbarter magnetischer Momente wird in Festkörpern durch die sog. Austauschwechselwirkung vermittelt. Sie kommt durch die Kombination von Coulomb-Wechselwirkung und Pauli-Prinzip zustande. Ferromagnetismus ist somit ein rein quantenmechanischer Effekt (Bohr - van Leeuwen-Theorem).

Im Vergleich zur Austauschwechselwirkung (≈ 1 eV) ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung benachbarter magnetischer Momente in einem Kristallgitter mehrere Größenordnungen kleiner (im Bereich von 10^{-4} eV), so dass sie für die Ausbildung der langreichweitigen Ordnung keine Rolle spielt.

Die Ausrichtung der Magnetisierung bezüglich kristallographischer Achsen wird durch die Spin-Bahn-Kopplung bestimmt. Dies führt dazu, dass es eine „leichte Richtung“ und eine „schwere Richtung“ gibt, in der sich der Körper besonders leicht bzw. schwer magnetisieren lässt. Das mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung verbundene Streufeld bestimmt dagegen die Ausrichtung der Magnetisierung bezüglich der makroskopischen Form des Körpers und die Ausbildung von Domänen. Richtungen, in denen Streufelder und damit die Gesamtenergie des Körpers minimiert werden, sind bevorzugt.

Die tatsächliche Ausrichtung der Magnetisierung wird durch das Wechselspiel verschiedener Beiträge zur Gesamtenergie des Festkörpers bestimmt und ist von der Form des Körpers, der Temperatur und der kristallographischen Richtung abhängig. Diese Gesichtspunkte sind nicht zentrales Anliegen der vorliegenden Arbeit, weshalb der Leser auf [Far98] verwiesen wird. In diesem Zusammenhang ist lediglich wichtig, dass für ultradünne Filme im Bereich weniger Atomlagen in der Regel eine eindomänige Magnetisierung parallel zur Filmebene auftritt. Dies ist insbesondere für die hier untersuchten Gadolinium-Filme bei Filmdicken von 33 Atomlagen der Fall [Far98].

Der Magnetismus ist eng mit der elektronischen Struktur von Festkörpern verknüpft. In den nächsten beiden Abschnitten werden zwei Modelle für Ferromagneten vorgestellt, die jeweils einen Extremfall darstellen. Das Stoner-Modell beschreibt einen Festkörper mit delokalisierten magnetischen Momenten, d. h. sog. *itinerante* Ferromagneten, bei denen der Magnetismus durch die Leitungsbandelektronen generiert wird. Das Spin-Mixing-Modell dagegen beschreibt Festkörper mit lokalisierten magnetischen Momenten.

Das Stoner-Modell eignet sich somit zur Beschreibung der d-Übergangsmetalle (Fe, Co, Ni), während die Lanthanid-Metalle mit lokalisierten 4f-Elektronen (zu denen Gd gehört) eher durch das Spin-Mixing-Modell beschrieben werden. In realen Festkörpern ist allerdings keines der beiden Modelle perfekt zutreffend [Coq77, Rex99], daher werden beide Modelle besprochen.

³Die magnetischen Momente der Kerne können in Ferromagneten und bei hohen Temperaturen vernachlässigt werden.

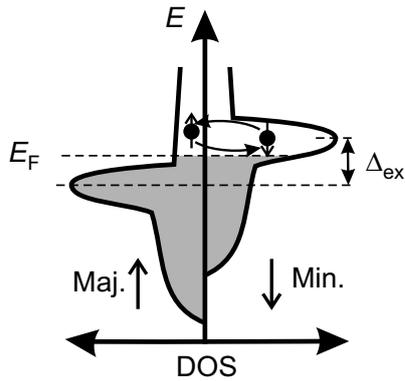


Abbildung 1.4: Schematische Elektronen-Zustandsdichte (DOS) eines Ferromagneten im Stoner-Modell. Die Zustandsdichte kann in einen Majoritäts- und einen Minoritäts-Teil unterteilt werden, die energetisch um die Austauschspaltung Δ_{ex} gegeneinander verschoben sind. Ebenfalls eingezeichnet ist ein Streuvorgang, bei dem der Elektronen-Spin umgeklappt wird. Aus Gründen der Drehimpulserhaltung muss dabei ein Magnon emittiert oder absorbiert werden.

1.3.1 Das Stoner-Modell

In der sog. *Mean-Field*-Näherung wird die Austauschwechselwirkung durch ein effektives (und fiktives) magnetisches Feld \mathbf{B}_{eff} ersetzt, welches je nach relativer Ausrichtung zwischen dem magnetischen Moment des Elektrons und \mathbf{B}_{eff} zu einer Erhöhung oder Absenkung der Energie des Elektrons führt. Man kann sich dann die Bandstruktur des Festkörpers als aufgeteilt vorstellen in einen Teil mit den Elektronen-Spin parallel und einen Teil mit Elektronen-Spin antiparallel zur Magnetisierung, wie es in Abb. 1.4 gezeigt ist. Der parallele Teil wird in der Energie um $\mu\mathbf{B}_{\text{eff}}$ abgesenkt und daher mit mehr Elektronen aufgefüllt als der antiparallele Teil. Man spricht dann von Majoritäts-Elektronen bzw. Minoritäts-Elektronen. Die Energiedifferenz heißt *Austauschspaltung* Δ_{ex} und wird durch die Magnetisierung bestimmt, die wiederum davon abhängt, wie groß der Anteil der parallel ausgerichteten magnetischen Momente ist.

Dieses Modell der Aufteilung der Bandstruktur in zwei Teile mit einer Austauschspaltung nennt man *Stoner-Modell*. Es ist am ehesten gültig für delokalisierte Elektronen, da man sich für diese vorstellen kann, dass sie über die Ausrichtung vieler magnetischer Momente mitteln und nicht so sehr von der Ausrichtung eines einzelnen Moments abhängig sind.

Bei endlicher Temperatur wirken thermische Fluktuationen der perfekten parallelen Ausrichtung aller Momente entgegen und führen so zu einer Magnetisierung, die mit steigender Temperatur abnimmt und bei der Curie-Temperatur T_C verschwindet. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung unterhalb der Curie-Temperatur kann in der Nähe des Phasenübergangs durch ein Potenz-Gesetz beschrieben werden,

$$M = M_0(1 - T/T_C)^\beta, \quad (1.13)$$

wobei M_0 die Magnetisierung bei $T = 0$ K und β der sog. kritische Exponent ist. Der Wert des kritischen Exponenten hängt von der Dimension (2D, 3D) des Ferromagneten und von der Austauschwechselwirkung ab. Für tiefe Temperaturen wird die Magnetisierung durch das sog. Bloch- $T^{3/2}$ -Gesetz beschrieben [Iba02]:

$$M = M_0(1 - a \cdot T^{3/2}), \quad (1.14)$$

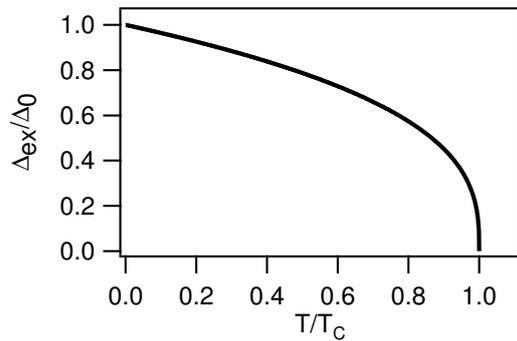


Abbildung 1.5: Temperaturabhängige Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}}/\Delta_0$ in einem Ferromagneten nach dem Potenz-Gesetz Gl. 1.15 für $\beta = 0.345$.

mit einer Konstanten a . Dieses Gesetz erhält man, wenn man den Erwartungswert der Magnetisierung in erster Näherung für ein thermisches Spinwellen-Spektrum berechnet.

Zusammen mit der Magnetisierung sinkt auch die Austauschspaltung mit steigender Temperatur und verschwindet im Idealfall oberhalb T_C . Die Austauschspaltung folgt einem ähnlichen Temperaturverlauf,

$$\Delta_{\text{ex}} = \Delta_0(1 - T/T_C)^\beta, \quad (1.15)$$

mit Δ_0 der Aufspaltung bei $T = 0$ K. Abbildung 1.5 links zeigt den Temperaturverlauf der Austauschspaltung für $\beta = 0.345$.

1.3.2 Das Spin-Mixing-Modell

In Gadolinium sind die magnetischen Momente stark lokalisiert. Abbildung 5.1 zeigt ein schematisches Energiediagramm der Elektronen in Gadolinium. Die stark lokalisierten 4f-Elektronen stehen in Interband-Austauschwechselwirkung mit den delokalisierten 6s5d-Elektronen des Leitungsbands. Durch den delokalisierten Charakter der Leitungsband-Elektronen führt dies zu einer effektiven Austauschwechselwirkung zwischen 4f-Elektronen an benachbarten Gitterplätzen, so dass der Ferromagnetismus in Gadolinium durch ein effektives Heisenberg-Modell beschrieben werden kann [Rex99], siehe Anhang C. Die Wechselwirkung zwischen 4f-Elektronen und Leitungsbandelektronen kann durch das sog. s-f Modell beschrieben werden [Nol79, Nol95]. *Ab initio* Rechnungen [Rex99] zeigen, dass beim Übergang vom Einteilchen-Bild in das Vielteilchen-Bild nicht lediglich die Energie des Elektrons renormiert (verschoben) wird. Vielmehr ist das Quasiteilchen ein „magnetisches Polaron“, also ein Leitungsband-Elektron, das durch Emission und Absorption von Magnonen mit den 4f-Elektronen wechselwirkt. Insbesondere kann auch in einem Spin-Umklapp-Prozess ein Majoritäts-Elektron zu einem Minoritäts-Elektron werden und dabei ein Magnon absorbieren.

Die Quasiteilchen-Zustandsdichte (QDOS) der Elektronen ist schematisch in Abb. 1.6 für verschiedene Temperaturen gezeigt. Bei tiefen Temperaturen (links) sind Minoritäts- und Majoritätsband um einen Energiebetrag gegeneinander verschoben, ähnlich wie im Stoner-Modell. Bei höheren Temperaturen (Mitte) kommt es innerhalb der Subbänder zu einer Verschiebung der Spektraldichte. Die QDOS hat dann nicht mehr wie im Einteilchen-

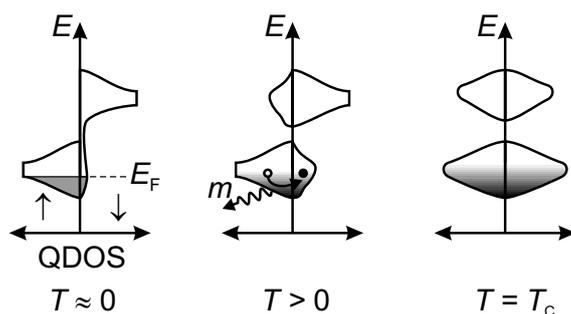


Abbildung 1.6: Schematische Quasiteilchen-Zustandsdichte (QDOS) im Spin-Mixing-Modell für Leitungsband-Elektronen, die mit lokalisierten magnetischen Momenten über Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Links: Bei tiefen Temperaturen ist die Zustandsdichte in beiden Teil-Bändern um eine Austauschaufspaltung gegeneinander verschoben, ähnlich wie im Stoner-Modell. Mitte: Bei endlichen Temperaturen kann ein \uparrow -Elektron seinen Spin umkehren und dabei ein Magnon m emittieren. Dies wird durch eine endliche Quasiteilchen-Zustandsdichte der \downarrow -Elektronen bei der Energie des \uparrow -Bandes beschrieben. Rechts: Bei der Curie-Temperatur ist die Zustandsdichte in beiden Teil-Bändern gleich. Die Aufspaltung bleibt bestehen, doch beide Bänder sind gleich besetzt, so dass die Spin-Polarisation verschwindet (nach [Rex99]).

Bild ein einziges Maximum bei einer bestimmten Energie, sondern es tritt ein zweites Maximum bei der Energie der anderen Spin-Sorte auf, welches die Magnon-Streuzustände darstellt. Die Quasiteilchen können also, wie eingezeichnet, quasielastisch unter Emission bzw. Absorption eines Magnons ihren Spin umklappen. Bei der Curie-Temperatur und darüber (rechts) sind die Zustandsdichten für beide Spin-Sorten gleich, aber es bleibt im Gegensatz zum Stoner-Modell eine endliche Energie-Aufspaltung bestehen. Die magnetische Ordnung geht dadurch verloren, dass die Spin-Polarisation

$$P = \frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{N^\uparrow + N^\downarrow} \quad (1.16)$$

verschwindet, wobei N^\uparrow und N^\downarrow die Zahl der Elektronen mit Spin \uparrow bzw. \downarrow bei einer bestimmten Energie ist. Dies ist das sog. *Spin-Mixing*-Modell.

1.4 Das Zwei-Temperatur-Modell

Die Dynamik der Energieumverteilung in einem Metall nach einer optischen Anregung kann durch das phänomenologische 2-Temperatur-Modell (2TM) beschrieben werden. Die Konzeption des 2TM basiert auf den folgenden Überlegungen.

Die an einem bestimmten Punkt im Festkörper absorbierte Energiedichte einer elektromagnetischen Welle mit Wellenlänge λ wird bestimmt durch die beleuchtete Fläche und die Eindringtiefe δ des Lichts. Eine große Rolle spielt jedoch auch die Länge des Lichtpulses: Ein kurzer Puls gleicher mittlerer Leistung erzeugt eine größere Anregungsdichte (angeregte Elektronen pro Volumen) als eine kontinuierliche Beleuchtung. Wenn der Lichtpuls kürzer ist als eine Pikosekunde, das ist eine typische e-ph-Relaxationszeit, so wird

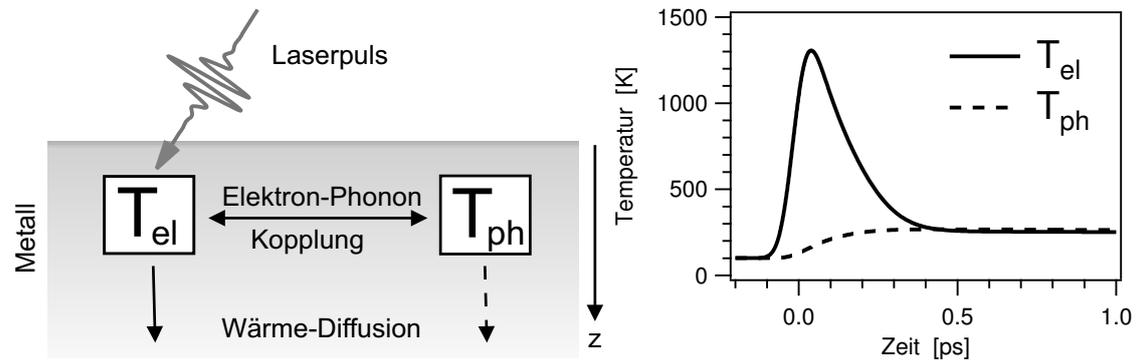


Abbildung 1.7: Zwei-Temperatur-Modell Schema (links) [Ani74] und Beispiel-Rechnung für den Temperaturverlauf an der Oberfläche von Ruthenium für eine Anregung mit einem 55 fs Puls mit einer Fluenz von 1.2 mJ/cm^2 .

man zunächst das Elektronengas heizen, während das Gitter kalt bleibt, da es nicht mit der elektromagnetischen Welle wechselwirkt [Ani74]. Weil die Wärmekapazität C_{el} eines Elektronengases viel kleiner ist als die des Gitters C_{lat} , kann das Elektronengas sehr heiß werden.

Die Prozesse der Absorption von Licht durch die Elektronen und die anschließende Relaxation mittels e-ph-Kopplung und Transport werden durch das 2TM beschrieben, siehe Abb. 1.7. Dabei werden nicht mehr Einteilchen-Prozesse, sondern das Elektronensystem und das Gitter als Ganzes betrachtet. Das 2TM ist von großer praktischer Bedeutung für die Laser-Materialbearbeitung, wo es verwendet wird, um die erreichbaren Temperaturen und damit den Materialabtrag vorherzusagen.

Bereits in den 50er Jahren wurde das Konzept einer vom Gitter verschiedenen Elektronentemperatur betrachtet und die aus diesem Ungleichgewicht herrührende Relaxationsrate berechnet [Kag57]. In den 70ern wies Anisimov *et al.* [Ani74] darauf hin, dass sich ein solches Ungleichgewicht von Elektronen und Gitter auch durch Anregung mit einem kurzen Lichtpuls im Sub-Pikosekundenbereich erreichen lässt. Er stellte, um diesen Vorgang zu simulieren, ein Differentialgleichungssystem für die Energiebilanz im Elektronen- (Gl. 1.17a) und Phononensystem (Gl. 1.17b) auf, unter der Annahme von thermischen Elektronen- und Phononenverteilungen, d. h. Verteilungen nach der Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Statistik. Dieses Gleichungssystem erlaubt es, die transiente Elektronen- und Gittertemperatur an der Oberfläche eines Metalls nach einer optischen Anregung zu berechnen. Abbildung 1.7 zeigt im rechten Teil eine Beispielrechnung für Ruthenium. Das Gleichungssystem lautet:

$$\frac{dU_{\text{el}}}{dt} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_e \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right)}^{\text{Diffusion}} - \overbrace{H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})}^{\text{e.-ph. Koppl.}} + \overbrace{S(z, t)}^{\text{opt. Anregung}} \quad (1.17a)$$

$$\frac{dU_{\text{ph}}}{dt} = +H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) \quad (1.17b)$$

Der Energieinhalt eines Elektronengases der Temperatur T_{el} ist [Ash76]:

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{2} \gamma_{\text{el}} T_{\text{el}}^2 \quad (1.18)$$

mit dem Koeffizienten der elektronischen Wärmekapazität γ_{el} . Gleichung 1.17a beschreibt die zeitliche Änderung dU_{el}/dt dieses Energieinhalts. Sie geschieht durch Absorption des Lichtpulses $S(z, t)$, durch Energietransfer an das Gitter $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$ via e-ph-Kopplung, und durch Wärmeleitung, die als Diffusion beschrieben wird. Um die Wärmeleitung beschreiben zu können, muss die räumliche Verteilung der Energie berücksichtigt werden. Dabei genügt es, mit einem eindimensionalen Modell zu rechnen, da die lateralen Gradienten des Anregungsprofils gegen den Gradienten senkrecht zur Oberfläche (z -Richtung) vernachlässigt werden können, denn die Größe der beleuchteten Fläche ist immer deutlich größer (Mikrometer) als die optische Eindringtiefe in Metallen (Nanometer, Abschn. 1.1.1). Somit sind folgende Größen abhängig vom Abstand z zur Oberfläche und von der Zeit t nach der optischen Anregung:

$$T_{\text{el}} = T_{\text{el}}(z, t), \quad T_{\text{ph}} = T_{\text{ph}}(z, t), \quad U_{\text{el}} = U_{\text{el}}(z, t), \quad U_{\text{ph}} = U_{\text{ph}}(z, t). \quad (1.19)$$

Gleichung 1.17b beschreibt den Energieinhalt des Gitters (Phononensystem), der durch die Temperatur T_{ph} und die Wärmekapazität C_{lat} ausgedrückt werden kann [Ash76]:

$$U_{\text{ph}} = \int_0^{T_{\text{ph}}} dT C_{\text{lat}}(T). \quad (1.20)$$

Für die Wärmekapazität wird das Debye-Modell verwendet (vgl. Abb. 1.8):

$$C_{\text{lat}}(T_{\text{ph}}) = 9N_{\text{A}}k_{\text{B}} \left(\frac{T_{\text{ph}}}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T_{\text{ph}}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (1.21)$$

Für $T_{\text{ph}} > \theta_{\text{D}}$ geht $C_{\text{lat}} \rightarrow C_{\text{lat},\infty} = 3N_{\text{A}}k_{\text{B}} = 25 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Gesetz von Dulong-Petit). In Abb. 1.8 ist $C_{\text{lat}}(T)$ für Ruthenium ($\theta_{\text{D}} = 404 \text{ K}$) zusammen mit experimentellen Daten aus [Sch81] gezeigt. Wie man sieht, wird die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität durch das Debye-Modell gut wiedergegeben. Zur Beschreibung der transienten Gittertemperatur wird in dieser Arbeit der Bereich von 100 bis 300 K relevant sein. Der rechte

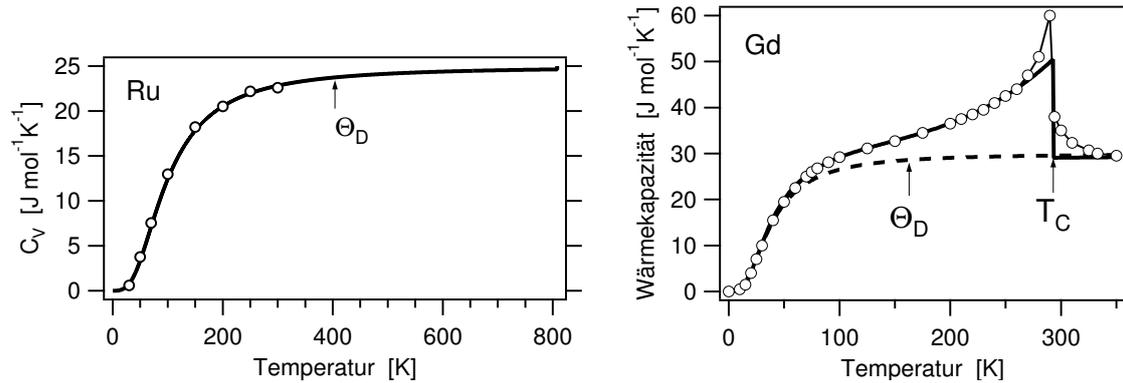


Abbildung 1.8: Wärmekapazität nach dem Debye-Modell (Gl. 1.21) für Ruthenium (links) mit einer Debye-Temperatur von 404 K und für Gadolinium (rechts, gestrichelt) mit einer Debye-Temperatur von 163 K. Experimentelle Daten (o) nach [Sch81] bzw. [Dan98]. Der zusätzliche magnetische Beitrag bei Gd wird in Abschn. 4.6.1 besprochen.

Teil der Abbildung zeigt die Wärmekapazität von Gadolinium, mit $\Theta_D = 163$ K. Dort gibt es einen zusätzlichen ferromagnetischen Beitrag, auf den in Abschnitt 4.6.1 genauer eingegangen wird.

In der Gleichung für das Gitter (Gl. 1.17b) gibt es nur einen Term, die e-ph-Kopplung $H(T_{el}, T_{ph})$. Der Wärmetransport durch Phononen kann, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, in Metallen vernachlässigt werden.

1.4.1 Wärmetransport

Der Wärmestrom \mathbf{j} in Festkörpern ist nach Fourier proportional zum Temperaturgradienten ∇T

$$\mathbf{j} = -\kappa \cdot \nabla T. \quad (1.22)$$

Dieselbe Gleichung (das erste Ficksche Gesetz) erhält man für Teilchen-Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten, so dass es nahe liegt, die Wärmeleitung als Diffusionsbewegung aufzufassen. Eingesetzt in die Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte U

$$\frac{dU}{dt} = \nabla \mathbf{j} + \frac{\partial U}{\partial t} \quad (1.23)$$

erhält man mit $U = \int dT C(T)$ die Diffusionsgleichung

$$\frac{dU}{dt} = \nabla(\kappa \nabla T) + C \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (1.24)$$

Der Koeffizient κ ist mit dem Quadrat der mittleren Transportgeschwindigkeit \bar{v} , der Wärmekapazität C und der mittleren Stoßrate ν verknüpft:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C \bar{v}^2}{\nu}. \quad (1.25)$$

Da für Phononen v von der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit (10^3 m/s) ist, während für Elektronen v von der Größenordnung der Fermi-Geschwindigkeit (10^6 m/s) ist, kann für Metalle in guter Näherung die Wärmeleitung durch Phononen vernachlässigt werden. Im Folgenden wird daher κ durch κ_e ersetzt.

Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient κ_e ist über die Streurrate ν temperaturabhängig: In [Kan98] wurde gezeigt, dass für Elektronentemperaturen T_{el} unterhalb einer kritischen Temperatur

$$T_* = (E_F T_{ph}/k_B)^{-1/2} \quad (1.26)$$

die e-ph-Streuung dominiert und folgende Näherung gemacht werden kann:

$$\kappa_e \approx \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}}. \quad (1.27)$$

Die T_* und κ_0 für die verwendeten Metalle sind in Tab. 1.1 auf Seite 24 aufgeführt. In allen Fällen war $T < T_*$ erfüllt, so dass Gl. 1.27 verwendet werden konnte.

Für diffusive Bewegung ist aufgrund der häufigen Streuereignisse die *effektive* Reichweite eines Teilchens, genannt Diffusionslänge L_{diff} , proportional zur Wurzel der Zeit [Stö94]

$$L_{diff} \propto \sqrt{D \cdot t} \quad (1.28)$$

mit der Diffusionskonstanten $D = \kappa/C$. Für Zeiten, die klein sind gegen die inverse Streurrate ν , erfolgt die Bewegung jedoch linear und die Reichweite ist proportional t :

$$L_{ball} = v \cdot t. \quad (1.29)$$

Man spricht in diesem Fall von *ballistischer* Bewegung, bzw. ballistischem Transport für die hierdurch erzeugte Umverteilung der Anregungsenergie entlang des Gradienten. Ob man eine ballistische Komponente beobachten kann, hängt in einem oberflächenempfindlichen Experiment davon ab, ob das Teilchen ein Streuereignis erfährt, solange es sich im Probevolumen der Dicke d aufhält. Das Kriterium für die Beobachtung von ballistischem Transport ist daher

$$\frac{v}{\nu} > d. \quad (1.30)$$

Die ballistische Komponente nach optischer Anregung wurde von Brorson *et al.* [Bro87] in einem *Front-Pump Back-Probe* Experiment an dünnen Gold-Filmen gemessen und anhand ihrer zeitabhängigen (und damit filmdickenabhängigen) Reichweite identifiziert. Knoesel *et al.* [Kno98] führen Unterschiede in Elektronen-Relaxationsraten an verschiedenen Kupfer-Oberflächen auf nicht-isotropen ballistischen Transport zurück.

1.4.2 Elektron-Phonon-Kopplung

Die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen) kann beschrieben werden, indem man annimmt, dass das Elektron dem Potential der schwingenden Atomrümpfe ausgesetzt ist [Mad78]. An dieser Stelle soll nur die Abhängigkeit der Energietransferrate zwischen Elektronen und Phononen von der Temperatur bzw. Verteilungsfunktion diskutiert werden. Weitere Details dazu finden sich im Anhang A auf Seite 157.

		Ru	Gd	
Austrittsarbeit	Φ	5.4 [Ber00]	3.3 [Li93]	eV
Fermi-Energie	E_F	7.5 [Him81]	5 [Kur02]	eV
Fermi-Geschwindigkeit	v_F	1 [Sei02a]		10^6 m/s
el. Wärmekapazität	γ_{el}	400 [Kit96]	225 [Hil87]	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$
el. Wärmeleitf.	κ_0	117 [Kit96]	11 [Jac89]	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Debye-Temperatur	θ_D	404 [Sch81]	163 [Tsa85]	K
e-ph-Kopplungskonstante	g_∞	18.5 [Bon00]	2.5	$10^{17} \text{Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$
krit. Temperatur	T_*	3000	2600	K
opt. Eindringtiefe	δ	16.2	20...40	nm
PES Austrittstiefe	λ_{PES}	1	0.5 [Pau90]	nm

Tabelle 1.1: Physikalische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien. Die kritische Temperatur T_* wurde nach Gl. 1.26 für die jeweils relevante Gittertemperatur berechnet. Die optische Eindringtiefe wurde mit Gl. 1.1 und Brechungsindizes aus [Wea81, Pal85, Pal91, Pal98] bestimmt.

Der Energietransfer pro Volumen und Zeit vom Elektronen- ins Phononensystem ist gegeben durch [Mad78]

$$\left[\frac{dU}{dt} \right]_{e\text{-ph}} = -\frac{2}{(2\pi)^3} \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \int d^3\mathbf{k}' W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cdot \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}) \times [(n_{\mathbf{q}} + 1) \cdot f_{\mathbf{k}'} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}}) - n_{\mathbf{q}} \cdot f_{\mathbf{k}} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}'})]. \quad (1.31)$$

Hierbei sind $f_{\mathbf{k}}$ die Besetzungszahlen der Elektronen, $n_{\mathbf{q}}$ die der Phononen und $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron vom Zustand $|\mathbf{k}\rangle$ in den Zustand $|\mathbf{k}'\rangle$ unter Absorption bzw. Emission eines Phonons \mathbf{q} streut. Die δ -Funktion in Gl. 1.31 sorgt für die Energieerhaltung. Der erste Term in der eckigen Klammer steht für die Emission eines Phonons, der zweite Term für die Absorption.

Für das Phononensystem wird das Debye-Modell verwendet, d. h. die Phononen-Dispersionsrelation ist linear $\omega_{\mathbf{q}} = c_1 q$ mit einer Abschneidefrequenz ω_D und einer Debye-Temperatur θ_D , die durch $k_B \theta_D := \hbar\omega_D$ verknüpft sind. Unter diesen Annahmen erhält man für die Transferrate [Kag57, Gro95]:

$$\left[\frac{dU}{dt} \right]_{e\text{-ph}} = H(T_{el}, T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \quad (1.32)$$

mit $f(T) = 4g_\infty \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} dx \frac{x^4}{e^x - 1}.$

Die Energietransferrate kann also als Funktion der Elektronen- und Gittertemperatur geschrieben werden, wobei jeweils die Relation zur Debye-Temperatur θ_D die Größe des Energietransfers bestimmt. Die Transferrate wird durch die e-ph-Kopplungskonstante g_∞ und die Debye-Temperatur materialspezifisch.

Zusammenfassung

An dieser Stelle möchte ich die Konsequenzen dieser Überlegungen festhalten. Zur Beschreibung photoinduzierter chemischer Reaktionen ist der Temperaturverlauf an der Oberfläche relevant. Eine wichtige Folgerung, die wir bereits ziehen können, ist dass der Temperaturverlauf an der Oberfläche bestimmt ist durch das Wechselspiel zwischen (i) Wärmeleitung im Elektronensystem, die die Energie von der Oberfläche wegtransportiert, und (ii) e-ph-Kopplung, die die Energie an der Oberfläche (wo sie zunächst deponiert wird) lokalisiert. Ist die Energie einmal im Phononensystem mit seiner großen Wärmekapazität deponiert, so kann sie von den Elektronen mit ihrer geringen Wärmekapazität nur sehr langsam wegtransportiert werden. Dies sieht man in Abb. 1.7 (rechts) an dem flachen Verlauf ab 0.5 ps.

Das hier vorgestellte 2-Temperatur-Modell wurde in dieser Form in einer Reihe von Untersuchungen erfolgreich verwendet [Hoh00, Bon00]. Dort wurde das oben beschriebene Wechselspiel zwischen Transport durch die Elektronen und Lokalisierung durch das Gitter ausgenutzt, um die e-ph-Kopplungskonstante g_∞ (Gl. 1.32) für eine Reihe von Metallen zu bestimmen. Eine Erweiterung um ein drittes Wärmereservoir für Adsorbate führt zum sog. *Friction*-Modell [Bra95, Str96], welches die Modellierung von photoinduzierten Reaktionen an Metalloberflächen ermöglicht [Bon99].

Gleichungen 1.17a, 1.17b und insbesondere Gl. 1.32 setzen eine thermische Elektronen- und Phononenverteilung voraus. Da sich in Kapitel 4 zeigen wird, dass sich die Elektronendynamik in Ruthenium bei Femtosekunden-Anregung mit Anregungsdichten um 1 mJ/cm^2 nicht quantitativ mit dem 2TM beschreiben lässt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein erweitertes 2TM entwickelt, welches den nicht-thermischen Charakter der Elektronenverteilung kurz nach der optischen Anregung berücksichtigt. Nicht-thermische Elektronenverteilungen können wiederum Reaktionspfade an der Oberfläche auslösen, die mit konventionellem Erhitzen nicht erreicht werden können [Cav93]. Insofern ist die quantitative Simulation solcher nicht-thermischer Zustände ein wichtiger Beitrag für die Femtosekunden-Oberflächenchemie.

1.5 Photoelektronen-Spektroskopie

Die Photoemissionsspektroskopie, auch Photoelektronenspektroskopie (PES), ist eine Standardmethode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern und ihren Oberflächen [Hüf96, Sch03]. Man bestrahlt eine Oberfläche mit Licht und detektiert die durch den Photoeffekt [Her87, Ein05] emittierten Elektronen energieaufgelöst.

Abbildung 1.9 illustriert den Photoemissionsprozess und die Energieanalyse im Einteilchen-Bild. Ein Elektron des Festkörpers mit Energie E_i absorbiert ein Photon der Energie $h\nu$. Sofern die Energie des Elektrons anschließend über dem Vakuumniveau E_{vak} liegt, kann es den Festkörper verlassen. Dabei muss das Elektron die Austrittsarbeit Φ überwinden, denn es muss die Potentialstufe an der Oberfläche des Festkörpers übertreten. Die Energiebilanz ist daher

$$E_i + h\nu = E_F + \Phi + E_{\text{kin}}. \quad (1.33)$$

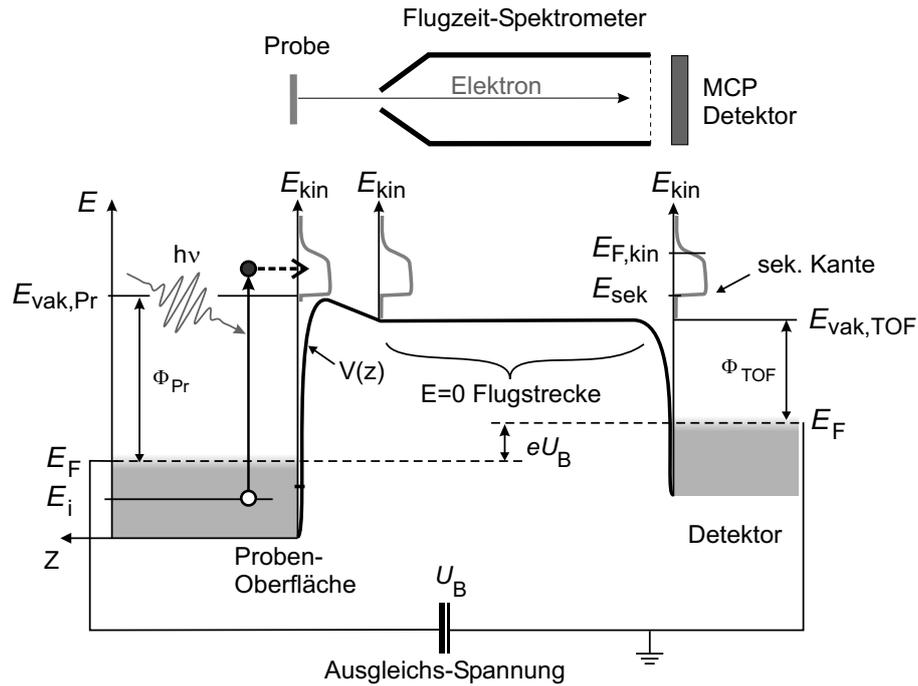


Abbildung 1.9: Energieschema für die Photoelektronenspektroskopie inklusive (Flugzeit-) Spektrometer.

Die kinetische Energie des Elektrons im Vakuum beträgt somit

$$E_{\text{kin}} = E_i - E_F + h\nu - \Phi. \quad (1.34)$$

Messgröße ist aber nicht die kinetische Energie im Vakuum vor der Probe, sondern die kinetische Energie im Flugzeitspektrometer, die durch das Vakuumniveau im Spektrometer und damit von der Austrittsarbeit Φ_{TOF} des Spektrometers bestimmt wird⁴ (siehe Abb. 1.9).

Sind die Vakuumniveaus von Probe und Spektrometer unterschiedlich, herrscht im Raum dazwischen ein entsprechendes elektrisches Feld. Damit Probe und Spektrometer einen definierten Potentialunterschied haben, werden sie leitend miteinander verbunden. Üblicherweise möchte man das gesamte Spektrum der aus der Probe austretenden Elektronen bis hinab zu $E_{\text{kin}} = 0$ messen. Dies erreicht man durch Anlegen einer Gleichspannung U_B zwischen Probe und Spektrometer, die das Vakuumniveau der Probe über das Vakuumniveau des Spektrometers hebt. Die im Spektrometer gemessene kinetische Energie E_{kin} hat dann folgende Beziehung zur ursprünglichen Energie E_i der Elektronen in der Probe:

$$E_{\text{kin}} = E_i - E_F + h\nu - \Delta\Phi + eU_B \quad \text{mit } \Delta\Phi = \Phi_{\text{Probe}} - \Phi_{\text{TOF}}. \quad (1.35)$$

Wenn $\Delta\Phi - eU_B > 0$ ist, kann man im Spektrum die sog. *sekundäre Kante* beobachten. Sie entspricht den Elektronen mit $E_{\text{kin}} = 0$ an der Probe, d. h. Elektronen, die gerade noch

⁴Austrittsarbeit $\Phi_{\text{TOF}} = 4.45$ eV, graphitierte Aluminium-Oberfläche

über das Vakuumniveau der Probe gehoben werden (vgl. Abb. 1.9). Aus der Lage der Fermi-Kante im Spektrum $E_{\text{F,kin}}$ und der sekundären Kante E_{sek} kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden:

$$\Phi_{\text{Probe}} = h\nu - E_{\text{F,kin}} + E_{\text{sek}}. \quad (1.36)$$

1.5.1 Impulserhaltung

Beim Übertreten der Potentialstufe $V(z)$ an der Oberfläche muss ein Elektron wenigstens die Austrittsarbeit Φ überwinden. Dabei erfährt es eine Impulsänderung Δp_{\perp} senkrecht zur Oberfläche während parallel zur Oberfläche keine Kraft wirkt und die Impulskomponente p_{\parallel} daher erhalten bleibt. Für die Komponenten der Wellenzahlen $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ senkrecht und parallel zur Oberfläche gilt daher

$$k'_{\parallel} = k_{\parallel}, \quad k'_{\perp} = k_{\perp} + \Delta k_{\perp}. \quad (1.37)$$

Als Folge davon wird die Flugrichtung des emittierten Elektrons zu größeren Winkeln gebrochen. Aus Gl. 1.34 und 1.37 folgt daher bei einem Emissionswinkel α für ein Elektron der kinetischen Energie E_{kin}

$$k_{\parallel}(\alpha, E_{\text{kin}}) = \sin \alpha \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}/\hbar. \quad (1.38)$$

Wie man sieht, ist k_{\parallel} energieabhängig. In dieser Arbeit werden vergleichsweise kleine Photonenenergien $h\nu < 6$ eV verwendet, so dass $E_{\text{kin}} < 3$ eV ist. Daher ist trotz des großen Akzeptanzwinkels des Flugzeitspektrometers von $\pm 3.8^\circ$ die damit verbundene k_{\parallel} -Unsicherheit $\Delta k_{\parallel} = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ (bei $E_{\text{kin}} = 2.5$ eV) relativ klein ($\approx 3\%$ der Brioullin-Zone). Eine ausführliche Diskussion der Energieabhängigkeit von k_{\parallel} ist in [Gah04] zu finden. In dieser Arbeit wurde überwiegend in senkrechter Emission ($k_{\parallel} = 0$) gearbeitet.

1.5.2 Linienbreite

Für Zustände, die eine Dispersion senkrecht zur Oberfläche haben, wirkt sich die k_{\perp} -Unsicherheit auf die beobachtete Linienbreite aus, und zwar führt sie in den meisten Fällen (bei senkrechter Emission ausschließlich) zu einer größeren Linienbreite [Smi93]. Dieser Effekt wird durch die unterschiedliche Dispersion $v_{i,f} = \partial E_{i,f}/\partial k_{i,f}$ von Anfangs- und Endzustand, deren echte Linienbreiten Γ_i bzw. Γ_f sind, verursacht. Die beobachtete Linienbreite Γ_m ist

$$\frac{\Gamma_m}{2\hbar} \left(\frac{1}{v_i} - \frac{1}{v_f} \right) = \Gamma_i + \Gamma_f. \quad (1.39)$$

Für Zustände, die senkrecht zur Oberfläche lokalisiert sind und daher in diese Richtung keine Dispersion zeigen, gilt $v_i = 0$. Daher ist die beobachtete Linienbreite unabhängig vom Endzustand, d. h. man misst die Linienbreite des Anfangszustands [Smi93]: $\Gamma_m = \Gamma_i$. Dies gilt insbesondere für Oberflächenzustände und wird in Kapitel 5 zur Bestimmung der transienten Linienbreite des Oberflächenzustands auf Gd(0001) ausgenutzt.

1.5.3 Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

Man kann den Photoemissionsprozess mit einem Drei-Stufen-Modell beschreiben [Ber64]: Die erste Stufe stellt die optische Anregung des Elektrons von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ im Festkörper dar. Die zweite Stufe besteht in der Propagation des angeregten Elektrons vom Kristallinneren an die Oberfläche, wobei sich durch Streuprozesse sowohl Energie als auch Impuls des Elektrons ändern können. Die dritte Stufe ist der Austritt aus dem Festkörper und Propagation im Vakuum zum Spektrometer. Die Streuprozesse im zweiten Schritt begrenzen die Tiefe, aus der angeregte Elektronen an die Oberfläche gelangen können, material- und energieabhängig auf Werte zwischen 5 und 100 Å [Sea79]. Diese Tatsache ist der Grund für die Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission.⁵

Als Streuprozesse können auftreten:

1. *Elektron-Phonon-Streuung*. Hierbei erfährt das Elektron eine geringe Energieänderung im Bereich von wenigen meV, kann aber große Impulsänderungen erfahren. Dadurch kann es vorkommen, dass Elektronen eine Richtungsänderung in Richtung Oberfläche erfahren. Das erklärt, warum man selbst in Richtungen, in denen der Kristall eine Bandlücke aufweist, einen Photostrom messen kann [Kno98, Pet99].
2. Bei der *Elektron-Elektron-Streuung* treten aufgrund der gleichen Massen der Streupartner große Energieüberträge auf. Aufgrund der hohen Besetzungszahl unterhalb E_F streuen angeregte Elektronen vorzugsweise mit Elektronen des „Fermi-Sees“. Auf diese Weise entstehen aus einem Elektron zwei Elektronen mit geringerer Energie, die kaum Informationsgehalt über den ursprünglichen Anregungsprozess haben. Da Elektronen in mehreren Schritten immer mehr Energie verlieren können, bildet sich ein zu niedrigen Energien hin ansteigender Untergrund von sog. Sekundärelektronen. Da ein Elektron bei einem Streueignis etwa $2/3$ [Qui62] bis $1/2$ [Rit65] seiner Energie einbüßt, ist das zusätzliche Signal der Sekundärelektronen erst bei Photonenenergien $h\nu > 2\Phi \approx 10$ eV relevant. In dieser Arbeit wurden Photonenenergien von maximal 6 eV verwendet, so dass die Sekundärelektronen im Photoemissionsprozess kein Problem darstellen, weil sie nicht aus dem Festkörper entweichen können.
3. Die *Streuung an Kristalldefekten* ist in der Regel quasi-elastisch, d. h. es kann sich der Impuls und damit die Flugrichtung des Elektrons ändern, aber es findet kaum ein Energieübertrag statt [Kev86, Bog04]. Die Unschärfe im Impuls führt wegen der Dispersion der Zustände zu einer Energieunschärfe und damit zu einer Linienverbreiterung.

Diese Streuprozesse in den Endzustand erschweren es, aus den Photoemissionsspektren Informationen über den Anfangszustand zu gewinnen, insbesondere was die Linienbreite der Zustände angeht.⁶ Für die Klasse der Oberflächenzustände ist das Signal jedoch unbeeinflusst von Streuprozessen im Endzustand, siehe Abschnitt 1.5.2 und [Smi93, Mat98].

⁵Der Grad der Oberflächenempfindlichkeit hängt von der Photonenenergie ab.

⁶Das gemessene Spektrum zeigt wegen der Streuprozesse im Endzustand eine vergrößerte Linienbreite.

Entsprechend diesem dreistufigen Bild kann der Photostrom $I_{\text{PES}}(E)$ als Produkt von Verteilungsfunktion $f(E)$, Zustandsdichte $D(E_i)$ im Anfangszustand und im Endzustand $D(E_i + h\nu)$, Übergangsmatrixelement M_{if} und einer Transmissionsfunktion $T(E)$ geschrieben werden [Sch03]:

$$I_{\text{PES}}(E_{\text{kin}}) = T(E_{\text{kin}}) M_{\text{if}} D(E_i) D(E_i + h\nu) \int_0^{\infty} dz f(E_i) e^{-z/\lambda_{\text{PES}}}. \quad (1.40)$$

Die Energievariablen sind über Gl. 1.35 miteinander verknüpft. Die Austrittstiefe λ_{PES} der Photoelektronen ist durch Gewichtung mit einem in die Tiefe des Kristalls abfallenden exponentiellen Faktor berücksichtigt. Die Verteilungsfunktion $f(E)$ kann eine beliebige Form annehmen und wird bei optischer Anregung aufgrund der endlichen Eindringtiefe des Pumplichtes eine Ortsabhängigkeit gemäß Gl. 1.2 aufweisen.

1.5.4 Das Ein-Stufen-Modell der Photoemission

Die im Drei-Stufen-Modell etwas willkürliche Aufspaltung der Elektronenbewegung zur Oberfläche und der Bewegung im Vakuum kann zusammengefasst werden durch die Beschreibung mittels eines einzigen Zustands, dessen Wellenfunktion von der Oberfläche zum Kristallinneren hin abfällt, während sie im Vakuum in eine ebene Welle übergeht. Ein solcher Zustand entspricht dem zeitumgekehrten Zustand eines auf die Probe einfallenden Elektrons, welches durch Mehrfachstreuung eine endliche Eindringtiefe hat. Solche Zustände wurden zuerst in der quantenmechanischen Beschreibung der Elektronenbeugung an Oberflächen (LEED) eingesetzt, weshalb der zeitumgekehrte Zustand des emittierten Elektrons in der Theorie der Photoemission auch als „time-reversed LEED-state“ bezeichnet wird [Feu78, Mah70a, Mah70b]. Der Photoemissionsprozess kann daher durch eine optische Anregung vom Anfangszustand $|\Psi_{\nu}(\mathbf{k})$ (mit Bandindex ν) direkt in den *time-reversed LEED state* $|\Phi_{\text{LEED}}^*(E, \mathbf{k}_{\parallel})\rangle$ beschrieben werden, was als „Ein-Stufen-Modell“ der Photoemission bezeichnet wird. Der Photostrom I ist dann [Sch03]:

$$I \propto \sum_{\nu, \mathbf{k}} |\langle \Phi_{\text{LEED}}^*(E, \mathbf{k}_{\parallel}) | \hat{O} | \Psi_{\nu}(\mathbf{k}) \rangle|^2 \delta(E - E_{\nu}(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (1.41)$$

Der Operator $\hat{O} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ beschreibt die Wechselwirkung von Elektronen mit dem Vektorpotential \mathbf{A} des Lichtfeldes. In erster Ordnung Störungstheorie (d. h. unter Vernachlässigung der Terme proportional $|\mathbf{A}|^2$) und in Dipolnäherung⁷ $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = A_0 \mathbf{e} e^{i\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r}} \approx A_0 \mathbf{e}$ ist

$$\hat{O} = A_0 \mathbf{e} \cdot \nabla = A_0 (E_f - E_i) \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \quad (1.42)$$

wobei \mathbf{e} der Einheitsvektor in Richtung der Polarisation des Lichtfeldes \mathbf{A} mit Amplitude A_0 und Wellenvektor $\tilde{\mathbf{k}}$ und E_i und E_f die Energien des Anfangs- und Endzustandes sind.

⁷d. h. die Feldstärke variiert räumlich kaum auf der Längenskala der Kohärenzlänge des Elektrons: $\tilde{\mathbf{k}}\mathbf{r} \ll 1$

1.5.5 Vielteilchen-Effekte

Tritt ein Elektron in (oder aus) einen Festkörper, so werden sich die übrigen Elektronen der „Störung“ anpassen und die zusätzliche (fehlende) Ladung abschirmen. Bewegt sich ein Elektron oder Loch durch den Festkörper, so wird es eine entsprechende Ladungswolke mit sich führen. Das „nackte“ Elektron und seine Ladungswolke kann man als eine Einheit betrachten, die Teilcheneigenschaften hat – also Impuls, Masse und Energie. Man bezeichnet ein solches Gebilde als *Quasiteilchen*. Zusätzlich zu den Quasiteilchen existieren noch kollektive Moden (z. B. Plasmonen), die hier aber nicht betrachtet werden sollen, da ihre Energie meist im Bereich mehrerer Elektronenvolt liegt. Der Vorteil einer Beschreibung mit Quasiteilchen ist, dass diese – im Gegensatz zu den nackten Teilchen – nur noch schwach miteinander wechselwirken, denn die „Antwort“ der Umgebung ist ja bereits im Quasiteilchen berücksichtigt. Man macht also den Übergang von einem stark wechselwirkenden System (langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung) zu einem schwach wechselwirkenden System (kurzreichweitige abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung).

Man kann die Vielteilchen-Wechselwirkung eines Teilchens (z. B. eines Elektrons oder eines Loches) mit der Umgebung durch ein komplexes energieabhängiges effektives Potential, die Quasiteilchen-Selbstenergie $\Sigma(E)$, berücksichtigen [Sch03]:

$$\Sigma = \Sigma_r + i\Sigma_i \quad (1.43)$$

Die Selbstenergie enthält die Abschirmung durch die Umgebung und zeitabhängige Effekte wie eine endliche Lebensdauer. Die Abschirmung wird die Energie des Quasiteilchens beeinflussen – dies wird durch den Realteil Σ_r ausgedrückt. Man nennt dies die *Renormierung* der Teilchenenergie. Die endliche Lebensdauer wird durch den Imaginärteil Σ_i beschrieben. Dies kann man sich wie folgt klarmachen: Die Eigenfunktionen eines freien Teilchens mit Impuls $\hbar k$ und Energie E_k können als $\Phi_k(t) = \Phi_k e^{-iE_k t/\hbar}$ geschrieben werden. Setzt man für E_k die komplexe Selbstenergie Σ ein, so sieht man, dass der Imaginärteil der Selbstenergie zu einer zeitlich exponentiell abfallenden Wellenfunktion führt:

$$\Phi_{\mathbf{k}}(t) = \Phi_{\mathbf{k}} e^{-i\left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{\hbar} - i\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}}\right)t} = \Phi_{\mathbf{k}} e^{-i\frac{E_{\mathbf{k}}}{\hbar}t} \cdot e^{-t/\tau_{\mathbf{k}}}. \quad (1.44)$$

Möchte man Vielteilcheneffekte in der Berechnung des Photostroms berücksichtigen, muss man die δ -Funktion und den Anfangszustand $|\Psi(\mathbf{k})\rangle$ in Gl. 1.41 durch die sog. *Spektralfunktion* ersetzen

$$A^-(\mathbf{k}, -E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} G(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Sigma_i}{[E - (E_{\mathbf{k}} + \Sigma_r)]^2 + \Sigma_i^2}, \quad (1.45)$$

die wiederum aus der Selbstenergie Σ des Photoloches berechnet wird. Nimmt man an, dass die Matrixelemente in Gl. 1.41 konstant sind, kann man schreiben:⁸

$$I \propto \sum_{\nu, \mathbf{k}} A^-(\mathbf{k}, -E). \quad (1.46)$$

⁸Hierbei vernachlässigt man kohärente Effekte zwischen den Übergängen für verschiedene ν und \mathbf{k} (sog. Sudden Approximation).

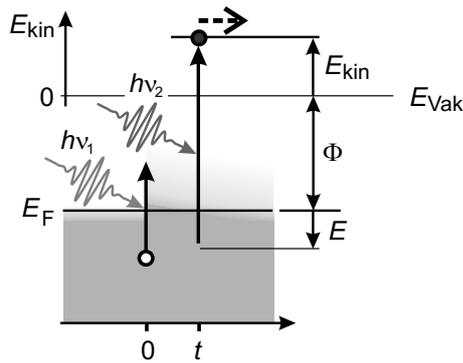


Abbildung 1.10: Zeitaufgelöste Photoemission: Ein Pump-Puls $h\nu_1$ regt Elektronen über das Fermi-Niveau an und legt damit den Zeitnullpunkt fest. Nach einer variablen Zeitverzögerung t wird die Elektronenverteilung mit einem Probe-Puls $h\nu_2 > \Phi$ abgefragt.

Das heißt die Intensität ist proportional zur Spektralfunktion und man kann die Linienbreite als Lebensdauer des Photoloches interpretieren.

Eine Auswertung in diesem Sinne wird in Kap. 5 für den besetzten Oberflächenzustand von Gd(0001) vorgenommen, wo transiente Änderungen der Linienbreite und damit von Σ_i beobachtet werden. Dies wird zurückgeführt auf Streuprozesse mit Elektronen und Phononen, wobei eine Unterscheidung anhand der Zeitskalen vorgenommen werden kann. Der Real- und Imaginärteil der Selbstenergie eines Oberflächenzustands (auf Mo(110)) wurde im Gleichgewicht von Valla *et al.* [Val99] aus Messungen mit winkelaufgelöster Photoemission extrahiert, wobei ebenfalls Einflüsse von e-e- und e-ph-Streuung gefunden wurden.

1.5.6 Zeitaufgelöste Photoemission

Man kann die Photoelektronenspektroskopie mit Zeitauflösung betreiben, wenn man kurze Lichtpulse (hier: im Femtosekundenbereich) verwendet und die Pump-Probe-Technik anwendet. Abbildung 1.10 zeigt ein Schema dieser Technik. Der Pump-Puls bewirkt eine optische Anregung der Probe, die dann mittels Photoemission durch einem Probe-Puls abgefragt wird. Die Photonenenergie des Probe-Pulses ist hierbei größer als die Austrittsarbeit, andernfalls spricht man von 2-Photonen-Photoemission (2PPE, siehe Abschnitt 1.5.8). Man kann also sowohl besetzte als auch normalerweise unbesetzte Zustände spektroskopieren. Mit dieser Methode kann die Verteilungsfunktion und damit die Elektronentemperatur einer optisch angeregten Probe bestimmt werden und insbesondere der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung quantifiziert werden [Fan92a]. Es können sowohl HOMO- als auch LUMO-Adsorbatzustände beobachtet werden. Beispielsweise wurde kürzlich mit zeitaufgelöster Photoemission auf der Pt(111)-Oberfläche ein durch heiße Elektronen induzierter Ladungstransfer in adsorbierte O_2 Moleküle beobachtet [Lei02].

1.5.7 Der Raumladungseffekt

Bestrahlt man eine Probe mit intensiver Strahlung dessen Photonenenergie größer ist als die Austrittsarbeit, so wird eine große Zahl von Elektronen emittiert. Die Dichte ρ der

Elektronenwolke direkt vor der Probe ist insbesondere proportional zur Beleuchtungsintensität I und umgekehrt proportional zur Länge τ_L des Lichtpulses und zur beleuchteten Fläche A :

$$\rho \propto \frac{I}{A\tau_L}. \quad (1.47)$$

Das zugehörige elektrostatische Potential Φ kann mit der Poisson-Gleichung berechnet werden:

$$\Delta\Phi = -\rho/\epsilon_0. \quad (1.48)$$

Das mit der Raumladung ρ einhergehende elektrische Feld beeinflusst die Flugbahn der Elektronen im Vakuum derart, dass diese nicht mehr mit der Bahn eines einzelnen photoemittierten Elektrons übereinstimmt. Bei ausreichender Dichte der Raumladungswolke kann ein Teil der Elektronen zurück zur Probe abgestoßen oder aber von der Probe wegbeschleunigt werden [Gil90, Pet92, Rif93]. Sowohl intensivere Strahlung als auch kürzere Lichtpulse führen zu einer höheren instantanen Ladungsdichte und damit zu einer Verstärkung dieser Effekte. Die in [Gil90] beschriebenen Simulationsrechnungen und Messungen zeigen eine Verbreiterung des Photoelektronenspektrums sowohl zu höheren als auch zu tieferen kinetischen Energien. Dies wurde auch in dieser Arbeit beobachtet.

Der Raumladungseffekt führt also zu einer Verfälschung des Photoelektronenspektrums und muss folglich vermieden werden. Dies erreicht man am einfachsten durch Verringerung der Lichtintensität I oder durch Vergrößerung der beleuchteten Fläche A . Die Wahl längerer Lichtpulse ist meistens nicht unerwünscht, da dies die Zeitauflösung des Experiments verschlechtert. Die Zahl der photoemittierten Elektronen kann auch durch Wahl einer möglichst geringen Photonenenergie bzw. einer Probe mit einer großen Austrittsarbeit verringert werden. Prinzipiell lässt sich die Raumladung auch durch Anlegen einer Absaugspannung zwischen Probe und Spektrometer verringern, die dazu nötigen Feldstärken $10^8 - 10^9$ V/cm sind bei Femtosekunden-Pulsen allerdings unrealistisch hoch [Rif93]. Generell ist es besser mit einer geringen Intensität und dafür einer hohen Repetitionsrate des Laser zu arbeiten, um die Intensität der einzelnen Lichtpulse gering zu halten. Bei Experimenten mit intensiver Anregung erzeugt bereits der Pump-Puls durch Mehrphotonenprozesse Photoelektronen (vgl. Abschnitt 2.7.1 und Abb. 2.16). In diesem Fall hilft eine Vergrößerung der Beleuchtungsfläche A nicht, denn das würde die Anregungsdichte verringern. Einziger Ausweg ist dann eine möglichst kleine Photonenenergie und ein Material mit großer Austrittsarbeit.

1.5.8 Zwei-Photonen-Photoemission

Die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) ist, ebenso wie die zeitaufgelöste Photoemission, eine Pump-Probe-Technik. Der Unterschied ist lediglich, dass in der 2PPE die Photonenenergie des Probe-Pulses kleiner als die Austrittsarbeit ist (Abb. 1.11). Es werden also immer mindestens zwei Photonen benötigt, um ein Elektron über das Vakuumniveau zu heben. Somit werden nur normalerweise unbesetzte Zustände spektroskopiert, nämlich die Zwischenzustände, die durch den Pump-Puls populiert werden.

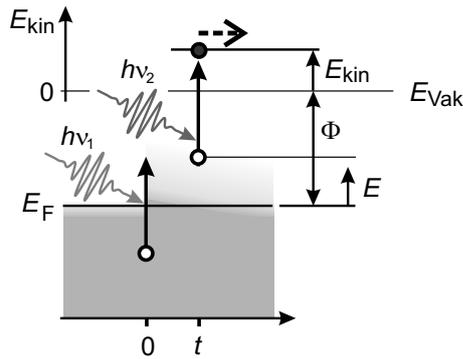


Abbildung 1.11: 2-Photonen-Photoemission: Ein Pump-Puls $h\nu_1$ regt Elektronen über das Fermi-Niveau an und legt damit den Zeitnullpunkt fest. Nach einer variablen Zeitverzögerung t wird die Elektronenverteilung mit einem Probe-Puls $h\nu_2$ abgefragt.

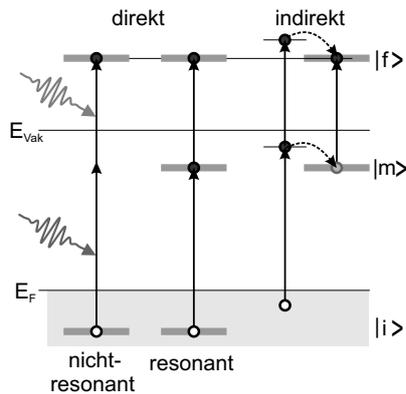


Abbildung 1.12: Anregungsmechanismen für 2-Photonen-Prozesse: Direkte Anregung kann über virtuelle (links) oder reale (Mitte) Zwischenzustände $|m\rangle$ stattfinden. Die Anregung über virtuelle Zwischenzustände setzt einen zeitlichen Überlapp beider Lichtpulse voraus. Bei indirekter Anregung (rechts) wird das Elektron in den Zwischenzustand oder Endzustand gestreut. Nach [Gah04].

In dieser Arbeit wurden jeweils verschiedene Photonenenergien für $h\nu_1$ und $h\nu_2$ gewählt, wobei meistens $h\nu_2$ durch Frequenzverdoppelung aus $h\nu_1$ generiert wurde. Man spricht in diesem Fall von einem 2-Farben-Experiment. Die Reihenfolge der Pulse legt fest, welche Zwischenzustände spektroskopiert werden: Regt man zuerst mit einer kleinen Photonenenergie $h\nu_1$ an, so betrachtet man Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus. Wenn man dagegen mit der größeren Photonenenergie anregt, betrachtet man Zustände in der Nähe des Vakuumniveaus. Überlappen die Lichtpulse zeitlich, so tragen beide Energiebereiche zum Signal bei, wobei die relative Intensität der Lichtpulse und die Matrixelemente der beteiligten Übergänge die Stärke der beiden Signale bestimmen. In Anhang B auf Seite 161 wird eine Messung diskutiert, in der beide Beiträge sichtbar sind. In der Regel wird aber einer der beiden Pulse deutlich stärker als der andere gewählt, so dass das gewünschte Signal überwiegt.

Abbildung 1.12 zeigt die möglichen Mechanismen für eine Anregung aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ über einen Zwischenzustand $|m\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ [Wol99].

- Überlappen die Pulse zeitlich, so ist die direkte, nicht-resonante 2PPE über virtuelle Zwischenzustände möglich (links). Dies kann zur Vermessung der Pulslängen und zur exakten Bestimmung des Zeitnullpunktes ausgenutzt werden [Her96]. Ein Beispiel ist die Anregung aus dem besetzten Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche über virtuelle Zustände der L-Bandlücke⁹ in Endzustände oberhalb des Vakuumniveaus.

⁹Die L-Bandlücke existiert für die Edelmetalle Cu, Ag, Au in der [111]-Richtung und erstreckt sich bei Cu(111) von 0.85 eV unterhalb E_F bis 4.1 eV oberhalb E_F [Kno97].

- Steht ein echter Zwischenzustand zur Verfügung, spricht man von resonanter 2PPE (Abb. 1.12, Mitte), die typischerweise eine größere Quantenausbeute zeigt [Wol99]. Da echte Zwischenzustände eine endliche Lebensdauer haben, misst man ein Signal auch wenn die Lichtpulse zeitlich nicht überlappen.
- Die Zwischenzustände bzw. Endzustände können auch indirekt durch elastische oder inelastische Streuprozesse aus zuvor populierte Zuständen bevölkert werden (Abb. 1.12, rechts). In diesem Fall geht die Information über den Wellenvektor und die Energie des ursprünglich bevölkerten Zustands verloren.

1.5.9 Beschreibung der Zwei-Photonen-Photoemission

Die 2PPE kann quantenmechanisch im Rahmen des Dichtematrixformalismus durch ein 3-Niveau-System (Anfangs-, Zwischen-, Endzustand) beschrieben werden und führt dann zu den sog. optischen Blochgleichungen [Lou83]. Damit können sowohl die Populationsdynamik der Zustände (Diagonalelemente der Dichtematrix) als auch die Phasenbeziehungen zwischen den beteiligten Zuständen (Nichtdiagonalelemente) und somit kohärente Effekte berechnet werden [Her96, Höf97, Wol99]. Im Volumen eines Metalls führen jedoch e-e- und e-ph-Streuprozesse bereits während des Laserpulses zum Verlust der Phasenbeziehung zwischen den beteiligten Zuständen, also zur Dekohärenz. In diesem Fall können die Nichtdiagonalelemente der Dichtematrix vernachlässigt werden und die optischen Blochgleichungen der Dichtematrixtheorie reduzieren sich auf ein System von Ratengleichungen für die Populationen [Lou83].

Oft interessiert man sich für die Zeitentwicklung eines bestimmten Zustands. Experimentell gewinnt man diese, indem man ein Energiefenster so setzt, dass nur der 2-Photonen-Prozess über den gewünschten Zwischenzustand beiträgt. Als Resultat erhält man die Population vs. Pump-Probe-Verzögerung, eine sog. *Kreuzkorrelationskurve* (vgl. Abb. 2.15). Für den Intensitätsverlauf einer Zwei-Farben-Kreuzkorrelation mit Pump-Probe-Verzögerung Δt erhält man durch Integrieren der Ratengleichungen:

$$I_{2\text{PPE}}(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int_{-\infty}^{+\infty} dt'' |E_1(t')|^2 |E_2(t'' - \Delta t)|^2 \Theta(t'' - t') e^{-\Gamma_0(t'' - t')}. \quad (1.49)$$

$E_{1,2}(t)$ sind die elektrischen Feldstärken der beiden Laserpulse und Γ_0 ist die inverse Lebensdauer des Zwischenzustands $|m\rangle$. Integriert man über t' und t'' , erhält man den erwarteten Verlauf der Kreuzkorrelationskurve

$$I_{2\text{PPE}}(\Delta t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{XC}}(\Delta t) \Theta(\Delta t) e^{-\Gamma_0 \Delta t}. \quad (1.50)$$

mit der Intensitäts-Einhüllenden von Pump- und Probe-Puls I_{XC} ,

$$I_{\text{XC}}(\Delta t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' |E_1(t')|^2 |E_2(t' - \Delta t)|^2. \quad (1.51)$$

Das beobachtete Signal $I_{2\text{PPE}}(\Delta t)$ lässt sich also als Faltung der Intensitäts-Kreuzkorrelation der beiden Laserpulse mit einer exponentiell fallenden Funktion beschreiben, deren Zeitkonstante der Zerfallskonstanten des Zwischenzustands entspricht.

Diese Form der Auswertung wird in Kapitel 3 benutzt, um die Populations-Lebensdauern von optisch angeregten Elektronen in Kupfer-Filmen zu bestimmen.

