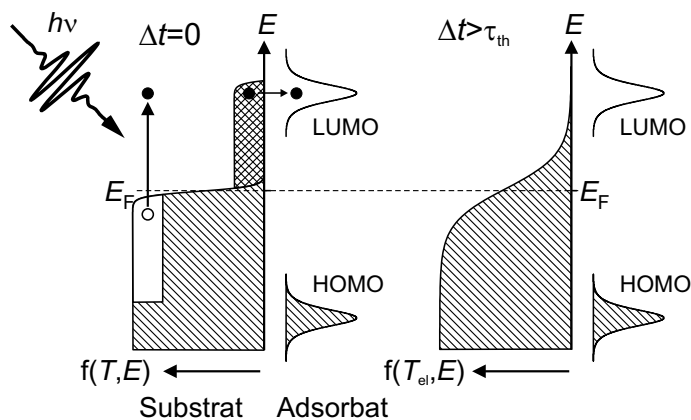


## 4 Elektronendynamik und Transport-Prozesse in Volumenmetallen

Im vorangehenden Kapitel wurde die Bedeutung des Elektronentransports für das Photoelektronensignal durch Variation der Filmdicke studiert. Nun soll die Frage geklärt werden, welchen Einfluss nicht-thermische Elektronen auf die Dynamik der Energieumverteilungsprozesse, die nach einer intensiven optischen Anregung einer Metalloberfläche stattfinden, haben. Nicht-thermische Elektronen äußern sich in einer Abweichung der Elektronen-Verteilungsfunktion von der Fermi-Dirac-Funktion. Die Form der Verteilungsfunktion, d. h. die energetische Lage der angeregten Elektronen ist von großer Bedeutung, wenn man elektroneninduzierte Prozesse an Metalloberflächen untersucht, wie es im Bereich der sog. Femto-Chemie [Cav93] geschieht.

Adsorbiert man z. B. ein Molekül auf einer Metalloberfläche, so nehmen das höchstliegende besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) eine bestimmte energetische Lage bezüglich des Fermi-Niveaus des Metalls an, siehe Abb. 4.1. Für elektroneninduzierte Prozesse, bei denen ein Elektron vom Metall elastisch in den LUMO-Zustand des Adsorbats transferiert, muss die Energie des Elektrons mit der energetischen Lage des LUMO übereinstimmen. Daher ist es ein Unterschied, ob man eine thermische Elektronenverteilung hat (rechtes Teilbild) oder eine durch optische Anregung erzeugte nicht-thermische Verteilung (linkes Teilbild), bei der das höchste angeregte Elektron eine Pump-Photonenenergie über dem Fermi-Niveau liegt. Beide Verteilungen können den gleichen Energieinhalt haben und doch – aufgrund der unterschiedlichen Zahl angeregter Elektronen bei der LUMO-Energie, siehe Abb. 4.1 – verschiedene Transferraten in das LUMO.

Zusätzlich wird die zeitliche Entwicklung optisch angeregter Elektronen vom elektroni-



**Abbildung 4.1:** Energieschemata einer Metalloberfläche mit Adsorbatzuständen HOMO und LUMO. Links eine nicht-thermische Elektronenverteilung, wie sie direkt nach einer optischen Anregung vorliegt. Rechts eine thermische Verteilung, die sich nach einer Thermalisierungszeit  $\tau_{th}$  einstellt.

schen Transport in die Tiefe des Kristalls und von der Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt. Inwiefern diese beiden Prozesse von der Verteilungsfunktion abhängen, soll nun demonstriert werden. Hierzu wurden die Untersuchungen auf dem Übergangsmetall Ruthenium durchgeführt, da in der Arbeitsgruppe mit diesem Metall bereits mehrere Experimente zur Femto-Chemie durchgeführt worden sind [Bon99, Hes00a, Hes00c, Hes00b].

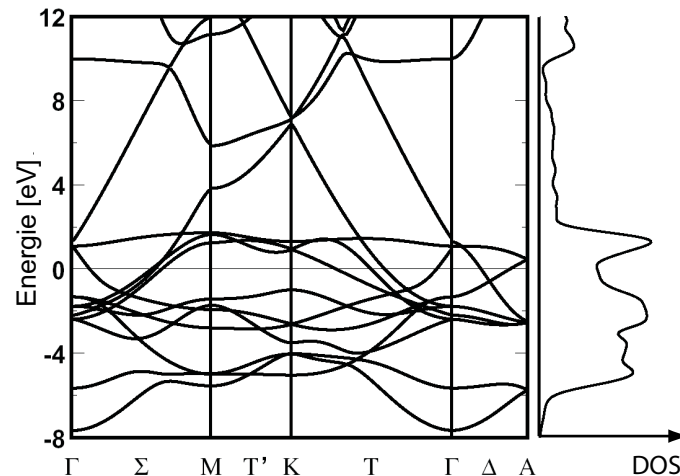
Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert: Zunächst wird der Stand der Forschung bezüglich der Elektronendynamik an Metalloberflächen skizziert. Anschließend wird die Präparation der Ruthenium-Oberfläche und die Messergebnisse mit zeitaufgelöster Photoemission vorgestellt. In Abschn. 4.4 wird ein erweitertes 2TM beschrieben, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, um die Ergebnisse an Ruthenium zu beschreiben. Im letzten Abschnitt wird schließlich zum Vergleich die Untersuchung der Elektronendynamik in Gadolinium vorgestellt und der Einsatzbereich des 2TM bzw. des erweiterten 2TM diskutiert.

## 4.1 Stand der Forschung

Bei Experimenten an Metallen mit optischer Anregung von Elektronen kann man zwei Grenzfälle unterscheiden: (i) Bei niedrigen Anregungsdichten ( $< 10^{-4}$  e<sup>-</sup>/Atom) wechselwirken die angeregten Elektronen hauptsächlich mit der kalten Fermi-Dirac-Verteilung der übrigen Elektronen und die Streuraten können mit der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten (*Fermi-Liquid*) beschrieben werden [Pin66]. (ii) Bei hohen Anregungsdichten ( $> 10^{-3}$  e<sup>-</sup>/Atom) ist die e-e-Streuung zwischen angeregten Elektronen nicht vernachlässigbar. Durch diese e-e-Streuprozesse stellt sich nach einer gewissen *Thermalisierungszeit* eine thermische Elektronenverteilung ein, typischerweise bevor das Elektronensystem mit dem Gitter im thermischen Gleichgewicht ist. In diesem Fall kann die Dynamik des Systems durch das Zwei-Temperatur-Modell (2TM) [Ani74] beschrieben werden (Abschnitt 1.4). Das 2TM ist bereits ausführlich theoretisch und experimentell untersucht worden [EA87, Sch87, Gro95, Fan92a, Sun94, Gus98, Hoh00, Ret02, Mer02].

Experimentell kann die Elektronendynamik an der Oberfläche entweder indirekt durch eine geeignet gewählte optische Größe [Sch87, Gro95, Sun94, Hoh00] oder direkt durch Messen der Elektronenverteilung mit zeitaufgelöster Photoemission verfolgt werden [Fan92a, Fan92b]. Diese Arbeiten haben gezeigt, dass die Dynamik direkt nach der optischen Anregung durch nicht-thermische Elektronenverteilungen dominiert wird und dass das 2TM erst nach der Thermalisierung des Elektronengases gültig wird.

Dies hat Konsequenzen für die e-ph-Kopplung, in die die Besetzungszahlen von Elektronen und Phononen eingehen (Gl. 1.31). In optischen Experimenten [Gro92, Fat98] wurde beobachtet, dass die Energietransferrate vom Elektronensystem an das Gitter kurz nach dem Pump-Puls klein ist, wofür der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung verantwortlich gemacht wurde, der jedoch mit rein optischen Methoden nicht direkt verifiziert werden kann. Kürzlich wurde in einer theoretischen Arbeit [Ret02], basierend auf einer mikroskopischen Beschreibung der Lichtabsorption und der Streuprozesse, dieser Einfluss einer nicht-thermischen Verteilung auf die e-ph-Kopplung bestätigt. In [Bon00]



**Abbildung 4.2:** Berechnete Volumen-Bandstruktur von Ruthenium, bezogen auf die Fermi-Energie. Rechts: totale Zustandsdichte. Die [0001]-Richtung entspricht  $\Gamma A$ . Nach [Sei02a].

wurde bereits gezeigt, dass die erhöhte thermische Leitfähigkeit bei hohen Elektronentemperaturen zu einem verstärkten Transport der Anregungsenergie von der Oberfläche weg in das Volumen führt.

Um zu klären, inwiefern eine nicht-thermische Elektronenverteilung die Dynamik der Energieumverteilung an der Oberfläche beeinflusst, wurde in dieser Arbeit die Ru(0001)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Die Wahl fiel auf Ruthenium, da für dieses Metall bereits eine Reihe von Vorarbeiten der Arbeitsgruppe existieren. Die experimentell verfügbare Laserleistung erfordert zudem ein Metall, das bei 1.5 eV Photonenenergie gut absorbiert, damit eine starke Anregung erreicht werden kann. Die Edelmetalle haben zwar den Vorteil einer einfachen Bandstruktur, allerdings reflektieren sie bei 1.5 eV mehr als 90%. Ruthenium hat hingegen wegen seiner d-Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus eine Reflektivität von nur 42% bei 1.5 eV (s-pol., 45° Einfallswinkel).

Abbildung 4.2 zeigt die Bandstruktur und Zustandsdichte von Ruthenium, berechnet mit Dichtefunktionaltheorie in GGA-Näherung [Sei02a]. Man sieht, dass eine Reihe von Bändern die Fermi-Energie kreuzen, insbesondere auch in [0001]-Richtung  $\Gamma A$ . Etwa 1 eV über dem Fermi-Niveau und 2 eV darunter gibt es schwach dispergierende d-Bänder, die in der Zustandsdichte als Maxima auftauchen.

Die Photoemission bietet die Gelegenheit, die transiente Verteilungsfunktion der Elektronen zu messen und ihren thermischen oder nicht-thermischen Charakter direkt zu bestimmen. Im Fall einer thermischen Verteilung kann die Elektronentemperatur aus der Fermi-Kante absolut bestimmt werden. Darüber hinaus kann durch Integration der Elektronenverteilung auch der Energieinhalt des Elektronensystems absolut und zeitaufgelöst bestimmt werden (siehe Abschn. 2.7.2, [Mer02]). Damit ist ein Vergleich von Simulationsrechnung und Experiment quantitativ möglich, der über den Vergleich von Elektronentemperaturen hinausgeht und prinzipiell auch auf nicht-thermische Verteilungen anwendbar ist. Zeitgleich mit dieser Arbeit wurde in [Mer02] der gleiche Ansatz für auf Graphit

deponierte Silber-Nanopartikel verfolgt. Allerdings ist das dort untersuchte System vergleichsweise komplex und die Benutzung eines 3-Photonen-Prozesses zur Photoelektronen-Emission weniger direkt, so dass nur grobe quantitative Aussagen möglich waren. In dieser Arbeit soll dagegen ein einfaches System untersucht werden, um die prinzipielle Machbarkeit und Tragweite eines solchen quantitativen Vergleichs zwischen Experiment und Simulation zu bestimmen.

Eine Alternative zum 2TM ist eine mikroskopische Beschreibung mit den Boltzmannschen Transportgleichungen [Kno01]. Allerdings ist dafür die Kenntnis der Streu-Matrixelemente nötig und zudem die Berechnung sehr aufwendig. Das 2TM hat dagegen den Vorteil, dass die meisten Materialparameter in einschlägigen Tabellenwerken gefunden werden können und somit die Übertragung auf andere Metalle relativ einfach ist.

Adsorbat-Metall Systeme wurden bislang meist mit der 2PPE untersucht [Kin95, Von99, Gah00, Pet01, Zho02]. Einerseits stehen die für direkte Photoemission benötigten großen Photonenenergien ( $h\nu > 5$  eV) nur in wenigen Laboren zur Verfügung. Andererseits interessiert oft die Injektion von Elektronen in das LUMO. Unbesetzte Zustände sind leichter mit der 2PPE zu vermessen, weil das große Untergrundsignal der direkten Photoemission vermieden wird. Allerdings lässt sich die Rolle der heißen Elektronen dann nur schwer quantifizieren, denn ihre Besetzungszahl kann mit 2PPE nicht *absolut* bestimmt werden. Mit der zeitaufgelösten Photoemission ist dies dagegen möglich, weil man für Zustände weit genug unterhalb des Fermi-Niveaus weiß, dass sie voll besetzt sind und somit einen Vergleichsmaßstab hat.

## 4.2 Präparation von Ruthenium

Die Messungen an Ruthenium wurden mit der reinen Ru(0001)-Oberfläche und auf der mit einer Bilage (BL) D<sub>2</sub>O bedeckten Ru(0001)-Oberfläche durchgeführt. Ihre Präparation wird in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

### 4.2.1 Präparation der Ru(0001)-Oberfläche

Der Ru(0001)-Einkristall ist eine zylindrische Scheibe von 8 mm Durchmesser und 2 mm Dicke und wurde am Kristalllabor des Fritz-Haber-Instituts in Berlin aus einem Einkristallstab hergestellt. Die Orientierungsgenauigkeit der Oberfläche wird mit  $\leq 0.5^\circ$  angegeben.

Zur Entfernung großer Mengen von Verunreinigungen wird der Ru(0001)-Einkristall wiederholten Zyklen von Ionen-Ätzen und Heizen ausgesetzt. Das Ionen-Ätzen erfolgt mit Ar<sup>+</sup>-Ionen mit einer kinetischen Energie von 700 eV bei einem Hintergrunddruck von  $10^{-5}$  mbar Argon. Dabei werden 5 Punkte des Kristalls für jeweils 4 min dem Ionen-Strahl ausgesetzt. Nach dem Abpumpen des Argons wird der Kristall mit der Elektronenstossheizung für 10 min auf 1400 K hochgeheizt, um die durch den Ar-Beschuss entstandenen Kristalldefekte auszuheilen. Das Entfernen von Kohlenstoff-Verunreinigungen geschieht durch Glühen des Kristalls für 10 min in Sauerstoff-Atmosphäre bei einem Hintergrunddruck von

$10^{-7}$  mbar  $O_2$  und einer Temperatur von 1200 K. Die Kohlenstoff-Verunreinigungen reagieren dabei zu CO und desorbieren bei der hohen Temperatur. Reste von adsorbiertem Sauerstoff werden anschließend durch Hochheizen auf 1540 K desorbiert. Diese Prozeduren werden wiederholt, bis mit AES keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden können (die typische Nachweisgrenze für C und O ist 5% einer Monolage). Zusätzlich wird die Austrittsarbeit ( $\Phi_{Ru} = 5.44$  eV [Ber00]) mit Photoemission überprüft, da sie durch Adsorbate in der Regel herabgesetzt wird. Die kristalline Struktur der Oberfläche wird mit LEED verifiziert.

#### 4.2.2 Präparation der 1 BL $D_2O$ /Ru(0001)-Oberfläche

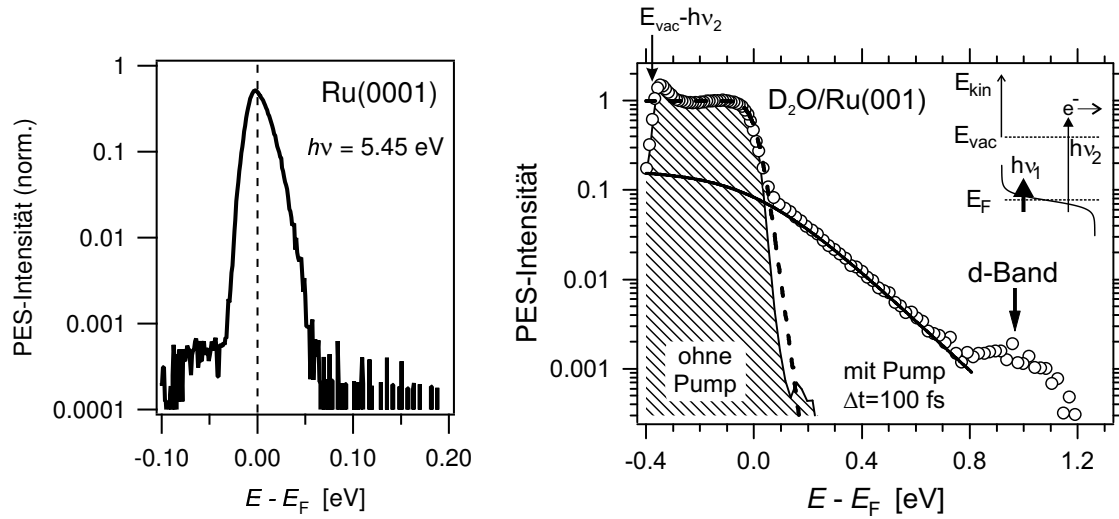
Für die Präparation der Wasser-Bilage wurde  $D_2O$  der Firma Sigma Aldrich mit einer Isotopenreinheit von 99.9 % verwendet. Die Präparation der  $D_2O$ -Bilage auf Ru(0001) folgt der Vorgehensweise in [Gah04, Stä04]. Zunächst wird eine reine Ru(0001)-Oberfläche präpariert und mit Flüssig-Stickstoff auf 100 K abgekühlt. Die exakte Adsorption von 1 BL  $D_2O$  geschieht durch Dosieren einer Multilagenschicht bei  $T = 140$  K und anschließende Desorption der überschüssigen Lagen durch Heizen der Probe bis zum Maximum der Multilagendesorption im Thermo-Desorptions-Spektrum bei 164 K. Anschließend wird die Probe auf Messtemperatur abgekühlt.

### 4.3 Elektronendynamik in Ru(0001)

In diesem Abschnitt werden die Messungen zur Elektronendynamik im oberflächennahen Bereich des Ru(0001)-Volumenkristalls vorgestellt. Abbildung 4.3 zeigt rechts oben das Messprinzip der zeitaufgelösten Photoemission. Die reine Ru(0001)-Oberfläche hat eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{Ru} = 5.44$  eV [Ber00], die am Limit der mit dem VIS-OPA erreichbaren Photonenenergien<sup>1</sup> liegt ( $h\nu \leq 5.45$  eV). Abbildung 4.3 zeigt links ein Photoelektronenspektrum der reinen Ru(0001)-Oberfläche für eine Photonenenergie von 5.45 eV (s-polarisiert). Das Signal kommt durch direkte Photoemission von Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus ( $E - E_F = 0$ ) zustande. Wie man sieht, werden Elektronen am Fermi-Niveau gerade noch photoemittiert, denn das Spektrum wird bei  $E - E_F = -0.03$  eV durch die sekundäre Kante abgeschnitten (vgl. Abschnitt 1.5, Gl. 1.36). Dies macht die Bestimmung der exakten Lage des Fermi-Niveaus sowie der Elektronentemperatur unzuverlässig. Ziel war es, die Dynamik der Elektronen und Löcher zu verfolgen. Da eine höhere Photonenenergie nicht zur Verfügung stand, wurde statt dessen die Austrittsarbeit der Oberfläche durch Adsorption von  $D_2O$  verringert. Die Herabsetzung der Austrittsarbeit durch Adsorption ist ein etabliertes Verfahren, wenn die Elektronendynamik im Volumen untersucht werden soll. So wurden beispielsweise viele Messungen der Lebensdauern von Elektronen in Kupfer-Einkristallen an Cs-bedeckten Oberflächen durchgeführt [Pet97].

Im Vorfeld dieser Arbeit wurde die mit Wasser ( $D_2O$ ) bedeckte Ru(0001)-Oberfläche intensiv untersucht [Gah04]. Dabei wurde festgestellt, dass bei Adsorption von genau einer

<sup>1</sup>Die Vervielfachung der Fundamentalenergien auf 6 eV war zu diesem Zeitpunkt noch nicht aufgebaut.



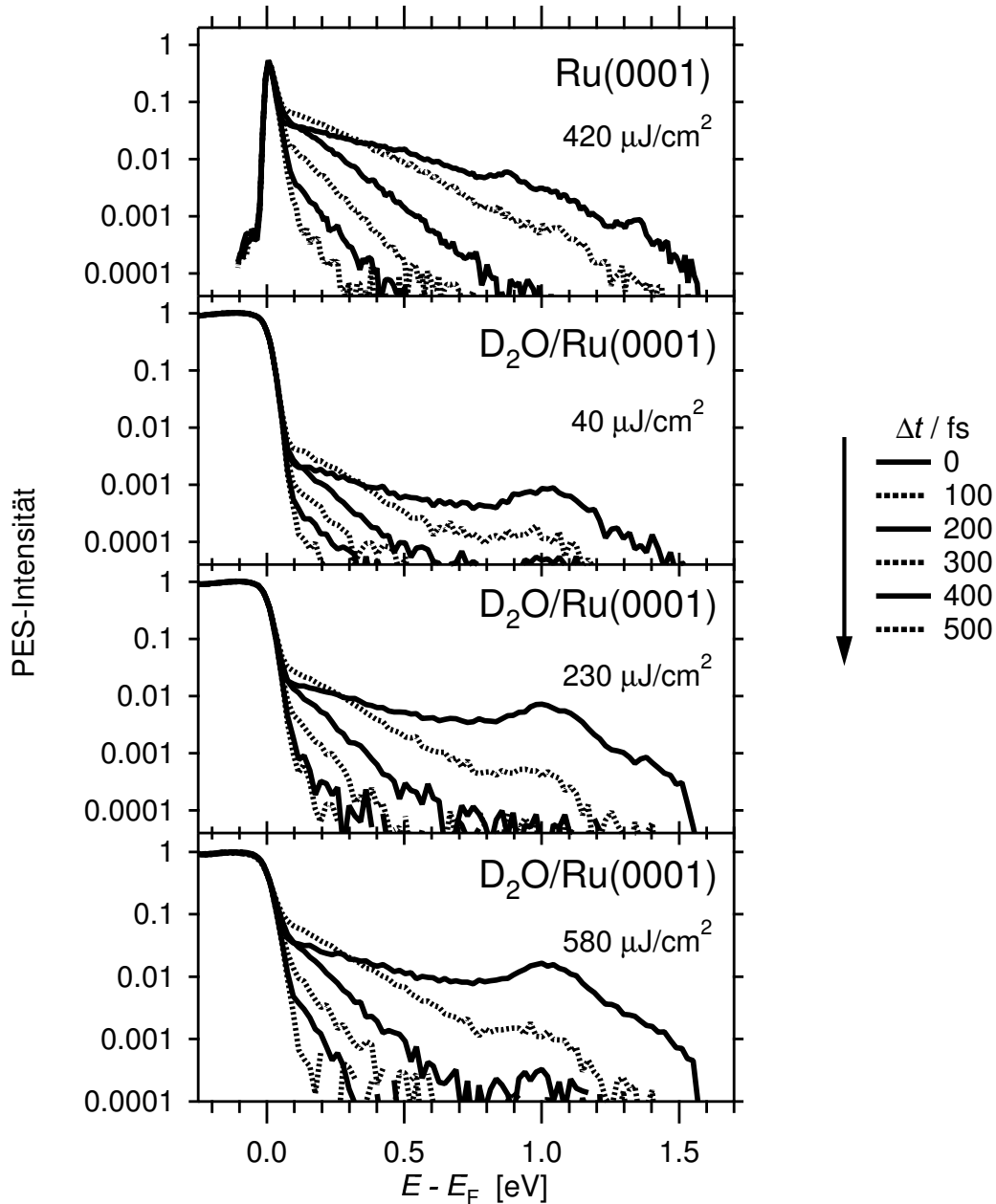
**Abbildung 4.3:** Photoemissionsspektren, Links: reine Ru(0001)-Oberfläche abgefragt mit  $h\nu_2 = 5.45$  eV (s-pol.). Rechts: 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche abgefragt mit  $h\nu_2 = 4.58$  eV (s-pol.), un- und gepumpt (schraffierte Fläche), sowie 100 fs nach Anregung, gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV,  $F_{abs} = 580 \mu Jcm^{-2}$  ( $\circ$ ). Zur Bedeutung der Linien siehe Abschn. 4.3.1.

Bilage<sup>2</sup> (BL)  $D_2O$  die Austrittsarbeit auf 4.16 eV absinkt, siehe auch [Hel95, Hof97]. Ein Beispiel für ein Photoemissionsspektrum einer solchen Oberfläche ist in Abb. 4.3, rechts für eine Probe-Photonenenergie von  $h\nu_2 = 4.58$  eV gezeigt. Der zugehörige Photoemissionsprozess ist in der Abbildung oben rechts zu sehen. Als schraffierte Fläche ist das Photoemissions-Spektrum im thermodynamischen Gleichgewicht eingezeichnet, d. h. vor Anregung durch den Laserpuls. Man sieht den steilen linearen Abfall auf der logarithmischen Intensitätsskala um die Fermi-Energie herum, die den exponentiellen Ausläufer einer Fermi-Dirac-Verteilung bei 120 K darstellt. Bei etwa  $E - E_F = -0.4$  eV bricht das Spektrum mit der sekundären Kante ab. Die Kreise zeigen ein Spektrum bei einer Pump-Probe-Verzögerung von  $\Delta t = 100$  fs für eine absorbierte Pump-Fluenz von  $580 \mu Jcm^{-2}$ . Man sieht deutlich die optisch angeregten heißen Elektronen bei Energien zwischen 0 und 1.2 eV oberhalb von  $E_F$ , wobei das Maximum bei ca. 1 eV schwach dispergierenden unbesetzten d-Bändern<sup>3</sup> zuzuordnen ist (vgl. Abb. 4.2). In Abb. 4.4 sind Spektren auch für andere Verzögerungszeiten gezeigt. Man sieht, dass sich die heißen Elektronen bei  $\Delta t = 0$  wie erwartet bis  $E - E_F = 1.55$  eV erstrecken.

Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, wurde eine Vergleichsmessung der reinen Ru(0001)-Oberfläche bei einer Pump-Fluenz von  $F_{abs} = 420 \mu Jcm^{-2}$  gemacht. Diese ist im oberen Teil der Abbildung 4.4 zu sehen und sollte mit den Spektren der  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche im unteren Teil der Abbildung verglichen werden. Abgesehen

<sup>2</sup>Die Bilage ist eine molekulare Doppelschicht von Wassermolekülen, die auf hexagonalen Metalloberflächen auftritt [Thi87, Hen02].

<sup>3</sup>In den theoretischen Arbeiten [Fei82, Sei02b] wird eine Oberflächenresonanz bei  $\approx E_F + 1$  eV vorhergesagt. Da die Volumen-d-Bänder ohnehin schwach dispergieren, also stark lokalisiert sind, und die Oberflächenresonanz sich von diesen ableitet, ändert dies nichts an den Schlussfolgerungen dieser Arbeit.



**Abbildung 4.4:** Spektren der zeitaufgelösten Photoemission für die reine Ru(0001)-Oberfläche (oben) und die 1 BL D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche (darunter) für verschiedene absorbierte Pump-Fluenzen, gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV. Man sieht, dass bei höherer Fluenz ein größerer Anteil der Elektronen optisch angeregt wird, während die Form der Spektren im Wesentlichen unverändert bleibt. Für die reine Oberfläche ist die Probe-Photonenenergie  $h\nu_2 = 5.45$  eV, für die D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche  $h\nu_2 = 4.58$  eV. Die Strukturen bei  $E - E_F = 0.9$  und  $1.3$  eV im oberen Teil sind Bildladungszustände, die aufgrund einer schwachen p-polarisierten Komponente im Strahl sichtbar sind (siehe Fußnote auf Seite 84). Das Maximum bei  $E - E_F = 1$  eV sind schwach dispergierende unbesetzte d-Bänder.

von der Lage der sekundären Kante sind die Spektren vergleichbar. Kleinere Abweichungen sind die beiden Strukturen für Ru(0001) bei  $E - E_F = 0.9$  und  $1.3$  eV aufgrund einer schwachen p-polarisierten Komponente im Laserstrahl, die Photoemission aus Bildladungszuständen<sup>4</sup> ermöglicht, und das etwas deutlichere Maximum der schwach dispergierenden unbesetzten d-Bänder bei  $E - E_F = 1$  eV für die Messungen von D<sub>2</sub>O/Ru(0001). Letzteres ist vermutlich auf die verschiedenen Probe-Photonenenergien  $5.4$  und  $4.6$  eV und damit verbundenen verschiedenen Matrixelemente für die Photoemission zurückzuführen. Adsorbatzustände der D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche könnten das Photoemissionssignal beeinflussen und die Aussagen über die Elektronendynamik im Volumen beeinträchtigen. Mit einer Test-Messung, die in Anhang B auf Seite 161 diskutiert wird, konnte gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist, und somit die Ergebnisse der D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche auf die reine Oberfläche übertragbar sind.

Im Folgenden werden die Messungen der D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche in Abb. 4.4 besprochen; die Aussagen gelten aber auch für die reine Oberfläche im oberen Teil der Abbildung. An geeigneter Stelle wird nochmals auf die Messung der reinen Ru(0001)-Oberfläche eingegangen. Am Zeit-Nullpunkt werden heiße Elektronen bis maximal eine Pump-Photonenenergie ( $1.55$  eV) über das Fermi-Niveau angeregt. Der Knick bei  $E - E_F = 0.1$  eV macht deutlich, dass nur ein Teil der Leitungsbandelektronen angeregt wird, vgl. Abb. 1.2, oben. Durch e-e-Streuung kommt es zu einer Umverteilung der Elektronen-Population. Gemäß Gl. 1.8 steigt der Phasenraum für e-e-Streuung mit zunehmendem Abstand vom Fermi-Niveau, so dass dort das Signal am schnellsten abnimmt. In der Nähe des Fermi-Niveaus nimmt das Signal zunächst zu ( $\Delta t = 100$  fs,  $E - E_F \leq 0.3$  eV), da zum einen Elektronen höherer Energie dort hineinstreuen und zum anderen ihre Streupartner vom Fermi-See dorthin angeregt werden, vgl. Abb. 1.3. Im weiteren Verlauf, für  $\Delta t > 100$  fs, nimmt das Signal der heißen Elektronen ab. Hierfür sind zwei Prozesse verantwortlich: (i) Wegen des Gradienten in der optischen Anregung geht ein Teil durch Elektronen-Transportprozesse in die Tiefe des Kristalls verloren. (ii) Elektron-Phonon-Streuung führt zu einem Energietransfer an das Gitter. Die Anteile dieser beiden Beiträge sollen in dieser Arbeit quantifiziert werden.

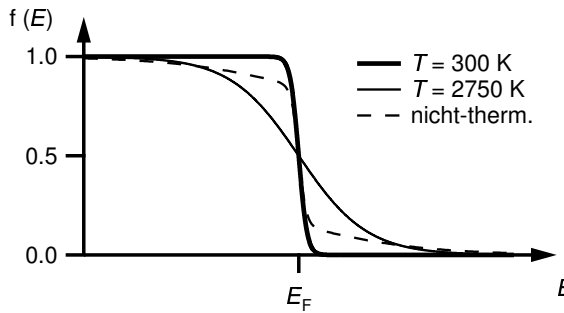
### 4.3.1 Modellierung der Photoelektronen-Spektren

Offensichtlich lassen sich diese Spektren nicht durch eine Fermi-Dirac-Verteilung vollständig beschreiben, d. h. durch eine Temperatur  $T$  und ein chemisches Potential  $\mu$  parametrisieren. Das Ziel ist nun, die Nichtgleichgewichts-Spektren durch eine Funktion mit möglichst kleinem Parametersatz zu beschreiben. In Abb. 4.3 und 4.4 sieht man, dass die nicht-thermischen Elektronen keine beliebige Verteilung haben, sondern sie zeigen alle einen exponentiellen Abfall zu hohen Energien, wobei sie bei  $E_F + h\nu_1$  abgeschnitten sind. Diese Form der Photoelektronenspektren eines optisch angeregten Metalls wurde auch in Gold [Fan92a], Nickel [Rhi03] und Kohlenstoff-Nanoröhren beobachtet [Her02].

---

<sup>4</sup>Bildladungszustände und angeregte Elektronen werden durch unterschiedliche Photoemissionsprozesse abgefragt und erscheinen im Photoelektronen-Spektrum deshalb bei der gleichen Energie. Die angegebene Energieskala gilt nur für die Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus, siehe Diskussion in Abschn. 1.5.8 und Anhang B.





**Abbildung 4.5:** Elektronen-Verteilungsfunktionen: Fermi-Dirac-Funktion mit  $T = 300$  K (dicke Linie) und  $T = 2750$  K (dünne Linie). Gestrichelte Linie: Verteilungsfunktion im Nichtgleichgewicht, gemäß Gl. 4.1. Die Verteilungsfunktion berücksichtigt thermische Elektronen mit einer Temperatur  $T_{\text{el}} = 300$  K und einen Anteil von  $r = 0.3$  optisch angeregter Elektronen mit einer effektiven Temperatur  $T_{\text{nt}} = 5000$  K und hat den selben Energieinhalt wie die Fermi-Dirac-Funktion mit  $T = 2750$  K.

Es liegt daher nahe, sich die Gesamt-Elektronenverteilung als eine Mischung von zwei Elektronengasen unterschiedlicher Dichte und unterschiedlicher Temperatur vorzustellen (wobei die Gesamtdichte konstant ist): (a) ein vergleichsweise dichtes Gas niedriger Temperatur für die kalten, thermalisierten Elektronen, (b) ein verdünntes Gas hoher Temperatur für die optisch angeregten Elektronen. Dies bedeutet, dass das Spektrum in Abb. 4.3 sich als Linearkombination einer nicht-thermalisierten Elektronenverteilung und einer thermalisierten Elektronenverteilung beschreiben lässt. Letztere kann durch eine Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E, T_{\text{el}})$  mit einer Temperatur  $T_{\text{el}}$  beschrieben werden (Gl. 1.4). In Abb. 4.3 rechts ist sie als gestrichelte Linie eingezeichnet. Die Verteilungsfunktion der optisch angeregten Elektronen ist als durchgezogene Linie eingezeichnet und kann überraschenderweise auch durch eine Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E, T_{\text{nt}})$  mit einer Quasi-Temperatur  $T_{\text{nt}}$  beschrieben werden. Abweichungen von der Fermi-Dirac-Verteilung sind nur mehr als eine Pump-Photonenenergie vom Fermi-Niveau zu erwarten (Abb. 4.4 unten).

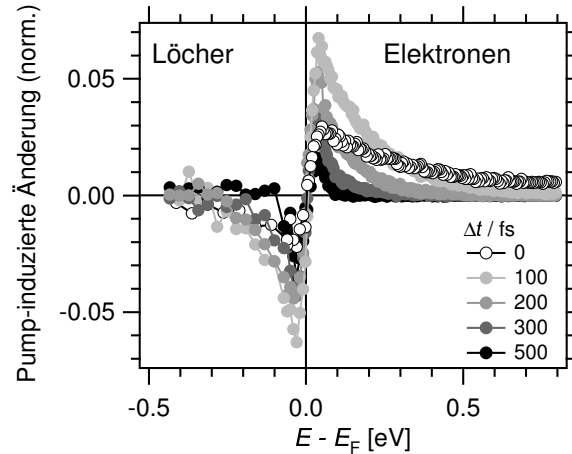
Der Parametersatz, mit dem sich die Spektren der optisch angeregten Ru(0001)-Oberfläche zu allen Zeiten beschreiben lassen, ist damit der Folgende:

- die Temperatur  $T_{\text{el}}$  der thermalisierten Elektronen,
- die Quasi-Temperatur  $T_{\text{nt}}$  der optisch angeregten Elektronen,
- das chemische Potential  $\mu$ ,
- die relative Dichte  $r$  der optisch angeregten Elektronen, bezogen auf die Gesamtdichte.

Es werden also nur zwei weitere Parameter eingeführt und die gesamte Verteilungsfunktion im nicht-thermischen Fall lautet:

$$\tilde{f}(E) = (1 - r)f(E, T_{\text{el}}) + rf(E, T_{\text{nt}}). \quad (4.1)$$

Abbildung 4.5 zeigt ein Beispiel für  $T_{\text{el}} = 300$  K,  $T_{\text{nt}} = 5000$  K und  $r = 0.3$ , also 30% angeregte Elektronen (gestrichelte Linie). Man sieht den Ausläufer der optisch angeregten, heißen Elektronen zu hohen Energien hin sowie einen entsprechenden Ausläufer heißer Löcher unterhalb  $E_{\text{F}}$ . Eine entsprechende Datenanalyse für das Spektrum in Abb. 4.3



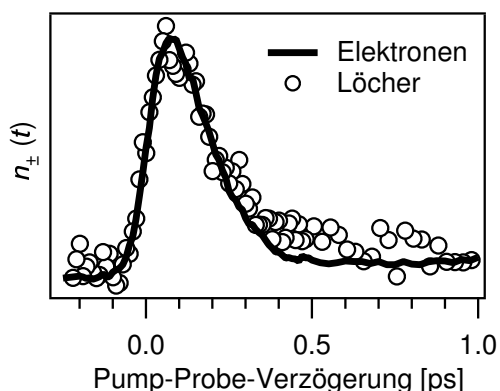
**Abbildung 4.6:** Pump-induzierte Änderung der Elektronenverteilung in 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ , gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV,  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ , ermittelt durch Subtraktion der thermalisierten Fermi-Dirac-Verteilung bei negativen Verzögerungszeiten von den Spektren in Abb. 4.4. Das hohe Rauschen unterhalb von  $E_F$  wird durch den großen Untergrund der nicht angeregten Elektronen bei  $E < E_F$  verursacht.

ergibt  $T_{\text{el}} = 225$  K,  $r = 0.18$ ,  $T_{\text{nt}} = 1645$  K, d. h. etwa 18% der Elektronen am Fermi-Niveau sind optisch angeregt. Diese Quantifizierung der nicht-thermischen Elektronen wird es später erleichtern, das 2TM dahingehend zu erweitern, dass es nicht-thermische Elektronenverteilungen berücksichtigt.

### 4.3.2 Dynamik der Elektronen und Löcher

Nach einer optischen Anregung gibt es nicht nur angeregte Elektronen, sondern auch die dazugehörigen Löcher. Aufgrund der unterschiedlichen Bandstruktur und Zustandsdichte oberhalb und unterhalb des Fermi-Niveaus ist es zunächst nicht klar, ob die Elektronen- und Loch-Verteilung und deren Dynamik gleich sind. Um die Dynamik der Löcher (zumindest teilweise) vermessen zu können, wurde die Probe-Photonenenergie um ca. 0.4 eV größer als die Austrittsarbeit gewählt. Da die Löcher in einem normalen Spektrum auf dem hohen Untergrund der nicht angeregten Elektronen schwer auszumachen sind, wird für Abb. 4.6 von jedem Spektrum der ungepumpte Teil bei negativen Verzögerungszeiten subtrahiert, d. h. es ist die pump-induzierte Änderung dargestellt. Somit sind die angeregten Elektronen als positives Signal oberhalb von  $E_F$  zu sehen, während die Löcher bei  $E < E_F$  als negativer Beitrag zu Tage treten.

Im Folgenden soll die Form dieser „Differenzspektren“ diskutiert werden. Am Zeitnullpunkt ist das Differenzspektrum ( $\circ$ ) relativ breit, weil die optisch angeregten Elektronen und Löcher im Bereich einer Pump-Photonenenergie um  $E_F$  herum erzeugt werden (Mehr-Photonen-Prozesse liegen unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze des Experiments, s. Abb. 4.4). Die e-e-Streuung, bei der große Energieüberträge möglich sind, führt innerhalb von 100 fs dazu, dass sich der Schwerpunkt der Elektronenverteilung in Richtung Fermi-Niveau verschiebt (hellgraue Kreise, Abb. 4.6).



**Abbildung 4.7:** Pump-induzierte Änderung der Elektronen- und Löcher-Zahl in 1 BL D<sub>2</sub>O/Ru(0001), gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV,  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Ermittelt nach Gleichung 4.2.

Man sieht, dass die Differenz-Spektren anti-symmetrisch bezüglich  $E_F$  sind, also Elektronen und Löcher die gleiche Dynamik zeigen. Dies rührt von der näherungsweise konstanten Zustandsdichte in diesem Energieintervall her.<sup>5</sup> Um diesen Sachverhalt zu quantifizieren, betrachtet man die Gesamtzahl der Elektronen  $n_+$  und Löcher  $n_-$ , die man durch Integration der Spektren  $N(E, t)$  gewinnt:

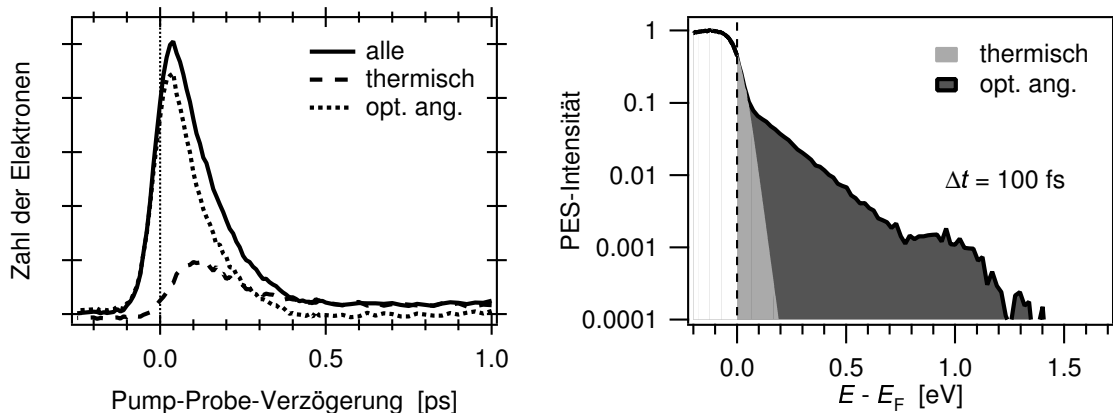
$$n_{\pm}(t) = \int_0^{\pm 0.3 \text{ eV}} N(E, t) dE. \quad (4.2)$$

Die obere Integrationsgrenze ist dadurch beschränkt, dass Löcher nur bis etwa 0.4 eV unterhalb  $E_F$  spektroskopiert werden können (Abb. 4.3, rechts). Damit Änderungen der Austrittsarbeit während der Messung sich nicht auf  $n_-$  auswirken, wurde  $-0.3$  eV als Integrationsgrenze gewählt. Für die Elektronen muss der Vergleichbarkeit wegen entsprechend  $+0.3$  eV als Integrationsgrenze verwendet werden. Am identischen Verlauf von  $n_+$  und  $n_-$  in Abb. 4.7 sieht man, dass die Dynamik der Elektronen und Löcher gleich ist.

Man kann sich nun fragen, ob dies auch für größere Abstände zum Fermi-Niveau gilt, denn die Bandstruktur in Abb. 4.2 zeigt schwach dispergierende d-Bänder, d. h. lokalisierte Zustände, etwa 1 eV oberhalb  $E_F$ . Von solchen Zuständen würde man erwarten, dass sie den Transport der Anregungsenergie in die Tiefe behindern. Allerdings ist die Lebensdauer derart weit über dem Fermi-Niveau so kurz ( $< 20$  fs), dass diese d-Bänder keinen großen Effekt im Sinne eines verminderten Transports haben sollten. Das gleiche Argument kann man für die Zustandsdichte ca. 2 eV unterhalb  $E_F$  anführen.

Nachdem nun gezeigt wurde, dass die Dynamik der Elektronen und Löcher gleich ist, werden im Folgenden nur noch die Elektronen diskutiert. Da die Löcher nicht vollständig spektroskopiert werden können, werden sie vollständig weggelassen und anstatt dessen durch einen Faktor 2 berücksichtigt.

<sup>5</sup>Das Maximum bei 1 eV in Abb. 4.3 ist eine Ausnahme.



**Abbildung 4.8:** Links: Transiente Zahl der Elektronen oberhalb  $E_F$ , aufgeschlüsselt in einen thermischen Anteil (gestrichelte Linie) der durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden kann (hellgrau im rechten Bild) und den Anteil der optisch angeregten Elektronen (gepunktete Linie, dunkelgrau im rechten Bild). Die Elektronenzahl wird aus den Photoelektronenspektren nach dem Schema rechts durch Integration berechnet. Nach etwa 400 fs ist das Elektronensystem durch e-e-Streuung thermalisiert. Extrahiert aus der Messung in Abb. 4.4 unten.

### 4.3.3 Thermalisierung im Elektronensystem

Einblicke in die e-e-Streuung und die damit verbundene Thermalisierung des Elektronensystems lassen sich gewinnen durch Betrachtung der Elektronenzahl

$$n(t) = \int_{E_F=0}^{+1.6 \text{ eV}} N(E, t) dE. \quad (4.3)$$

oberhalb des Fermi-Niveaus  $E_F = 0$ . Die obere Integrationsgrenze ist nun so gewählt, dass alle angeregten Elektronen erfasst werden (siehe Abb. 4.4). Abbildung 4.8 links zeigt  $n(t)$  als durchgezogene Linie. Man sieht, dass das Maximum nach 50 fs erreicht wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass durch e-e-Streuung Sekundärelektronen aus dem Fermi-See über das Fermi-Niveau angeregt werden.

Man kann die Elektronenzahl gemäß Abb. 4.8 rechts aufschlüsseln in einen thermischen Anteil (hellgraue Fläche) und den Anteil der optisch angeregten Elektronen (dunkelgraue Fläche). Den thermischen Anteil erhält man, indem man den exponentiellen Abfall des Spektrums bei  $E_F$  zu höheren Energien verlängert. Der optisch angeregte Anteil ist der verbleibende Rest. Abbildung 4.8 rechts zeigt die Aufteilung am Beispiel eines Spektrums bei  $\Delta t = 100$  fs. Die Transienten sind im linken Teil der Abbildung als gestrichelte Linie bzw. gepunktete Linie eingezeichnet. Man sieht, dass das Maximum der optisch angeregten Elektronen (gepunktete Linie) nahe am Zeitnullpunkt erreicht wird, wie man es erwartet. Nach 400 fs sind die optisch angeregten Elektronen nahezu verschwunden und das Spektrum wird durch den thermischen Anteil dominiert. Man kann also sagen, dass das Elektronensystem nach 400 fs thermalisiert ist. Das Maximum der thermischen Elektronenzahl (gestrichelte Linie) liegt bei 100 fs, also noch später als das Maximum der

Gesamt-Elektronenzahl. Dies ist bedingt durch die Anregung von Sekundärelektronen aus dem Fermi-See (vorwiegend durch e-e-Stöße mit optisch angeregten Elektronen) und durch die Streuung der optisch angeregten Elektronen von höheren Energien in die Nähe des Fermi-Niveaus. Beide Effekte erhöhen die Zahl der Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus. Ab  $\Delta t \approx 50$  fs nimmt die Gesamt-Elektronenzahl ab, weil das Elektronengas an der Oberfläche abkühlt, was durch Elektronen-Transport und durch e-ph-Streuung geschieht.

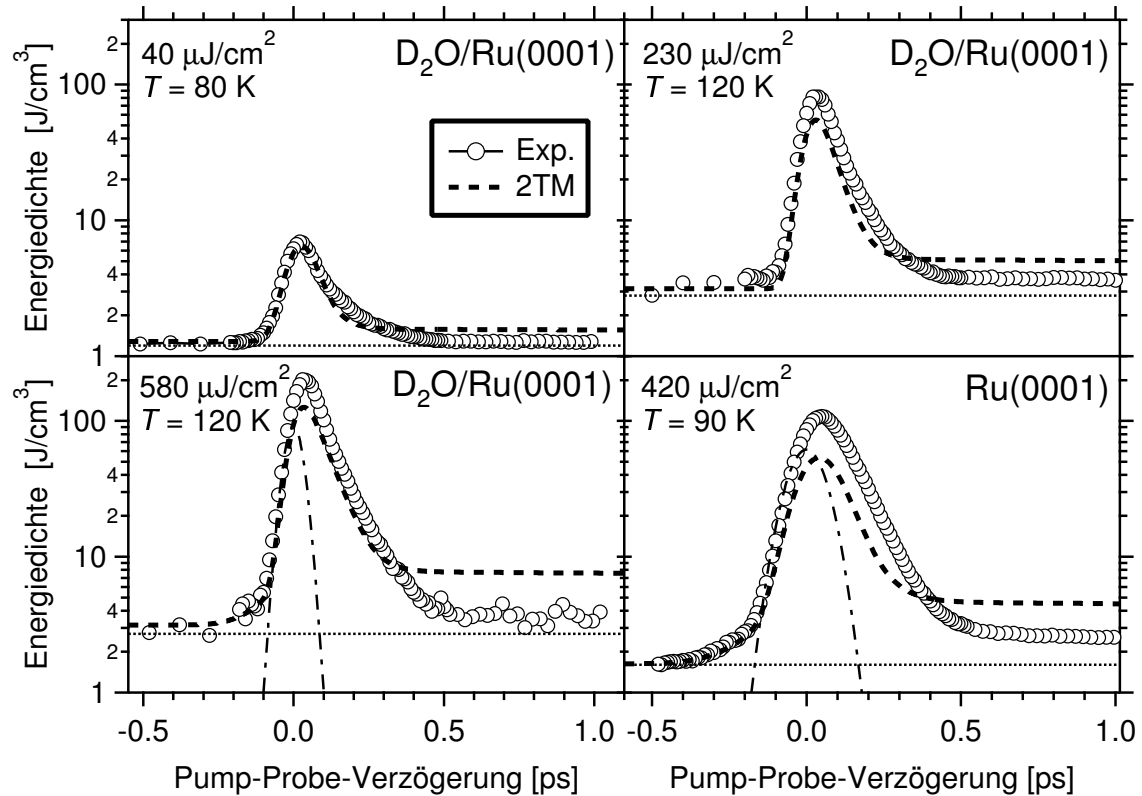
Analysiert man die transiente Zahl der optisch angeregten Elektronen (gepunktete Linie in Abb. 4.8 links), so erkennt man, dass dieser exponentiell abfällt. Die Zeitkonstante der Populationsabnahme eignet sich als quantitative Charakterisierung der Thermalisierungszeit, wie sie beispielsweise in [Her02] vorgeschlagen wurde. Für die drei Messungen mit Pump-Fluenzen von 40, 230 und 580  $\mu\text{Jcm}^{-2}$  erhält man die Zeitkonstanten von 140, 113 und 111 fs. Qualitativ nimmt also die Thermalisierungszeit mit steigender Fluenz ab, wie bereits früher beobachtet [Fan92a]. Dies kann damit begründet werden, dass die Elektronenverteilung einer hoch angeregten Probe am ehesten einer thermischen Verteilung ähnelt und somit weniger Streueignisse nötig sind, damit sich tatsächlich eine thermische Verteilung einstellt (vgl. Abschn. 1.1.2).

#### 4.3.4 Transient der elektronischen Überschussenergie

Die Photoemission bietet die Gelegenheit neben der transienten Elektronentemperatur auch den Energieinhalt des Elektronensystems absolut und zeitaufgelöst zu bestimmen. Damit ist ein Vergleich von Simulationsrechnung und Experiment quantitativ möglich, der über den Vergleich von Elektronentemperaturen hinausgeht und prinzipiell auch auf nicht-thermische Verteilungen anwendbar ist. Die Gesamtenergie(-dichte)  $U(t)$  im Elektronensystem kann nach Gl. 2.19 durch Integration der Photoelektronenspektren gewonnen werden. Dabei wird als untere Integrationsgrenze das Fermi-Niveau gewählt und die Löcher durch einen Faktor 2 berücksichtigt. Oft wird die durch optische Anregung deponierte Energie als „Überschussenergie“ bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Begriff „(transiente) Energie im Elektronensystem“ verwendet, um zu verdeutlichen dass der Wert vor Anregung nicht Null ist. Zudem beziehen sich die Energiebeträge immer auf ein Volumen, so dass immer eine Energiedichte gemeint ist.

Abbildung 4.9 zeigt den Verlauf von  $U(t)$  als offene Kreise für die  $\text{D}_2\text{O}$ -bedeckte Ru(0001)-Oberfläche für Pump-Fluenzen zwischen 40 und 580  $\mu\text{Jcm}^{-2}$ , sowie unten rechts für die reine Ru(0001)-Oberfläche für eine Pump-Fluenz von  $F_{\text{abs}} = 420 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Der Anstieg der Energie im Elektronensystem folgt dem Pulsprofil des Pumplichts, da sie auf die Absorption von Photonen zurückgeht.<sup>6</sup> Dies wird durch die dünnen gepunkteten Linien verdeutlicht, die jeweils die Kreuzkorrelation von Pump- und Probe-Puls anzeigen (Gl. 1.51). Die Breite dieser Kreuzkorrelation bestimmt die Zeitauflösung des Experiments. Für den Fall der reinen Oberfläche ist die Zeitauflösung schlechter, weil die Probe-Pulse bei der hohen Photonenenergie von 5.45 eV wegen fehlender Bandbreite in der Pulserzeugung im

<sup>6</sup>In den beiden unteren Teilbildern ist ein leichter Anstieg des Signals bereits bei  $\approx -300$  fs zu sehen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass dem Pump-Puls ein schwacher Ausläufer (10% der Puls-Energie) von 350 fs Halbwertsbreite überlagert war. Die Simulationsrechnungen berücksichtigen dies.

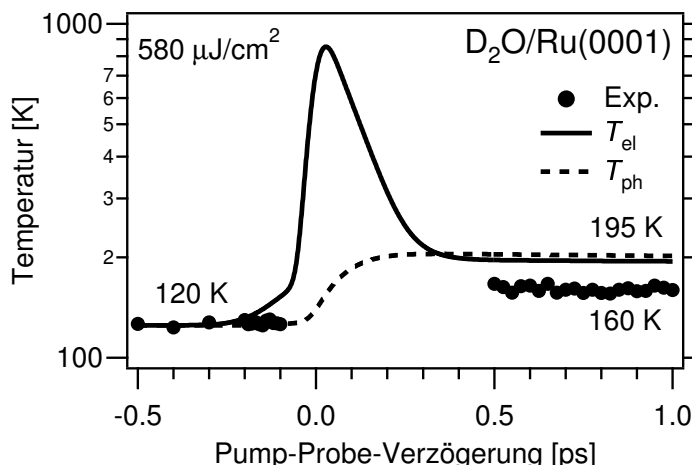


**Abbildung 4.9:** Transiente Energiedichte im Elektronensystem ( $\circ$ ) für Ru(0001) und 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ , extrahiert aus den Messungen in Abb. 4.4 nach Gl. 2.19. Die dicken gestrichelten Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM. Die Strichpunkt-Linien sind die Pump-Probe Kreuzkorrelationskurven mit Halbwertsbreiten von 146 fs für Ru(0001) und 92 fs für  $D_2O/Ru(0001)$ . Sie entsprechen der Zeitauflösung des Experiments. Die unterschiedlichen Anfangswerte der Energiedichte sind auf die verschiedenen Messtemperaturen zurückzuführen.

OPA länger sind. Der Verlauf von  $U(t)$  zeigt, dass die Prozesse im Elektronensystem sich innerhalb der ersten 400 fs abspielen, was im Vergleich zu Edelmetallen schnell ist. Dort wird typischerweise eine Dynamik im Bereich von 1 bis 2 ps beobachtet [Fat00, Fan92b], was auf die kleinere Zustandsdichte um das Fermi-Niveau herum und den damit verringerten Phasenraum für Streuprozesse zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist allerdings, dass nach etwa 500 fs die Energie im Elektronensystem wieder nahezu auf den Ausgangswert gefallen ist. Wie noch gezeigt wird, ist die Ursache dafür der effiziente Transport der Überschussenergie in die Tiefe des Volumenkristalls, wo sie mit der Photoemission nicht nachgewiesen werden kann.

#### 4.3.5 Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell

Zunächst sollen die Ergebnisse mit den Vorhersagen des 2TM verglichen werden. Der hier verwendete numerische Code basiert auf einem verbessertem Modell, das weniger Näherungen enthält [Gro95, Bon00] als die ursprüngliche Formulierung [Ani74], siehe Abschn.



**Abbildung 4.10:** Transiente Elektronen- und Gittertemperatur in 1 BL D<sub>2</sub>O/Ru(0001), gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV,  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Kreise: Elektronentemperatur der thermalisierten Elektronen am Fermi-Niveau, extrahiert aus Photoelektronenspektren. Da das Elektronensystem für  $-100 \text{ fs} < \Delta t < 500 \text{ fs}$  nicht thermalisiert ist, wurde dieser Bereich ausgespart. Simulationsrechnungen mit dem 2TM zeigen viel zu hohe Endwerte nach 1 ps für Elektronen- (dicke Linie) und Gitter-Temperatur (gestrichelte Linie).

1.4. Es ist bekannt, dass das 2TM nicht geeignet ist, die gesamte Elektronendynamik einer optisch angeregten Probe zu beschreiben, weil es von thermischen Elektronenverteilungen ausgeht, die hier für Verzögerungszeiten  $< 400$  fs nicht vorliegen (vgl. Abb. 4.4). Aus diesem Grund wird anstelle der Temperatur die Energiedichte  $U(t)$  im Elektronensystem diskutiert, welche zu jeder Zeit wohldefiniert ist. Aus dem 2TM kann sie mit Hilfe der elektronischen Wärmekapazität  $C_{\text{el}}$  als  $U_{2\text{TM}} = C_{\text{el}}T_{\text{el}}/2 = \gamma T_{\text{el}}^2/2$  berechnet werden, während die experimentellen Werte gemäß Gleichung 2.19 ermittelt werden. Die endliche experimentelle Zeitaufösung wird berücksichtigt, indem die aus dem 2TM gewonnenen Transienten mit einer Gauß-Funktion, entsprechend der Dauer des Probe-Pulses, gefaltet werden.

Abbildung 4.9 zeigt die Ergebnisse für den Energietransienten berechnet mit dem 2TM als dicke gestrichelte Linie und die experimentellen Daten als offene Kreise. Die im 2TM verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 1.1 auf Seite 24 aufgeführt. Für Verzögerungszeiten bis 0 fs stimmen Simulation und Experiment überein, doch bei späteren Zeiten weichen sie signifikant voneinander ab (man beachte die logarithmische Energieskala): Bis etwa 300 fs wird eine zu geringe Energiedichte an der Oberfläche vorhergesagt, während für spätere Verzögerungszeiten die Energiedichte an der Oberfläche auf einen deutlich geringeren Wert als vorhergesagt abfällt. Das bedeutet, dass die Energie von der Oberfläche sehr effizient in das Volumen transportiert worden sein muss, denn ein Transfer an das Gitter würde die Energie an der Oberfläche lokalisieren und verhindern, dass die Elektronentemperatur und damit die Energie auf einen derart tiefen Wert fällt [Bon00]. Sowohl die D<sub>2</sub>O/Ru(0001)- als auch die reine Ru(0001)-Oberfläche zeigen das gleiche Verhalten, was nicht verwundert, denn die verantwortlichen Prozesse spielen sich im Kristallinneren ab. Lediglich für die kleinste Anregungsdichte von  $40 \mu\text{Jcm}^{-2}$  ist die Abweichung gering;

allerdings wird dort die Grenze der Empfindlichkeit des Experiments erreicht, so dass die Signifikanz der Abweichung fraglich ist.

Ein ähnliches Verhalten zeigt die Elektronentemperatur  $T_{\text{el}}$ , welche in Abb. 4.10 (●) gezeigt ist. Sie wurde bestimmt durch Anpassen einer Fermi-Dirac-Verteilung an die Daten in einem kleinen Energieintervall  $-20 \text{ meV} \leq E - E_{\text{F}} \leq 80 \text{ meV}$  um  $E_{\text{F}}$  herum, so dass nur die kalten, nicht optisch angeregten Elektronen beitragen. Die Temperatur dieser thermalisierten Elektronen steigt von einem Ausgangswert von 120 K auf 160 K nach 500 fs. Für Zeiten zwischen 0 und 500 fs ist das Elektronensystem nicht intern thermalisiert, und man kann deshalb nicht von einer Temperatur sprechen. Die Temperaturen aus der Simulationsrechnung mit dem 2TM sind in der Abbildung als dicke Linie für die Elektronentemperatur und gestrichelte Linie für die Gittertemperatur eingezeichnet. Das 2TM sagt eine Endtemperatur von etwa 195 K nach 1 ps voraus, was vom experimentellen Wert 160 K signifikant abweicht. Es ist nicht möglich, durch Variation der Materialparameter (Tab. 1.1) eine Übereinstimmung des 2TM mit dem Experiment zu erreichen.<sup>7</sup>

Da die Diskrepanz bei Betrachtung der so bestimmten Elektronentemperatur bereits direkt nach Absorption des Pump-Pulses existiert, liegt es nahe, die nicht-thermische Elektronenverteilung dafür verantwortlich zu machen. Mehrere Mechanismen, die Energie effizienter in das Volumen dissipieren, sind denkbar: (i) In [Bon00] wurde bereits gezeigt, dass bei hohen Elektronentemperaturen eine erhöhte thermische Leitfähigkeit zu einem verstärkten Transport der Anregungsenergie von der Oberfläche weg führt. (ii) Prinzipiell kann auch eine ballistische, d. h. ungestreute, Bewegung von heißen Elektronen vorliegen, wie bereits für Gold beobachtet [Bro87, Hoh97b]. (iii) Über eine geringere Kopplung einer nicht-thermischen Elektronenverteilung an das Gitter wurde in [Gro92] berichtet.

Der in (i) genannte Effekt ist bereits in der verwendeten Implementation des 2TM enthalten (Gl. 1.27). Um die Bedeutung der beiden verbleibenden Mechanismen für die beobachtete Dynamik an der Ru(0001)-Oberfläche zu klären, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein erweitertes 2TM entwickelt, welches in der Lage ist, nicht-thermische Elektronenverteilungen und ballistischen Elektronentransport zu simulieren.

## 4.4 Das erweiterte 2-Temperatur-Modell

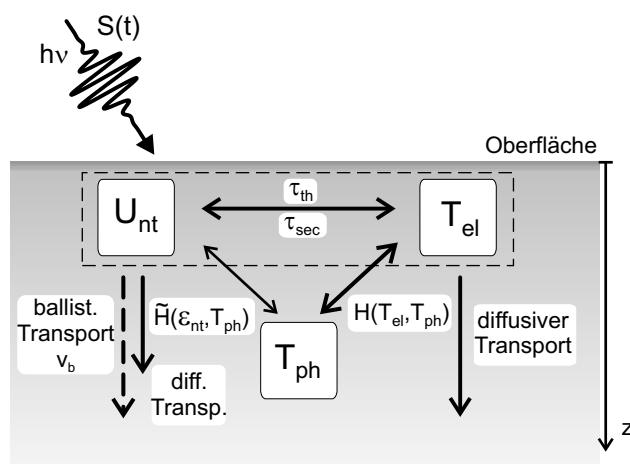
Die Energiedichte und damit die Temperatur an der Oberfläche eines optisch angeregten Metalls wird bestimmt durch das Wechselspiel zwischen der e-ph-Kopplung, welche die Energie an der Oberfläche lokalisiert, und dem Wärmetransport, welcher die Energie in die Tiefe der Volumenprobe wegträgt.

Um die Dynamik des Energieflusses realistisch zu modellieren, schlage ich ein erweitertes 2-Temperatur-Modell (e2TM) vor, welches nun anhand von Abb. 4.11 besprochen wird. Das Modell beinhaltet eine Reihe von zusätzlichen Kanälen für den Energiefluss, die durch Pfeile symbolisiert werden.

---

<sup>7</sup>Formal kann eine Übereinstimmung erreicht werden, wenn die Wärmekapazität des Gitters um einen Faktor 4 erhöht wird. Dies ist aber unphysikalisch.

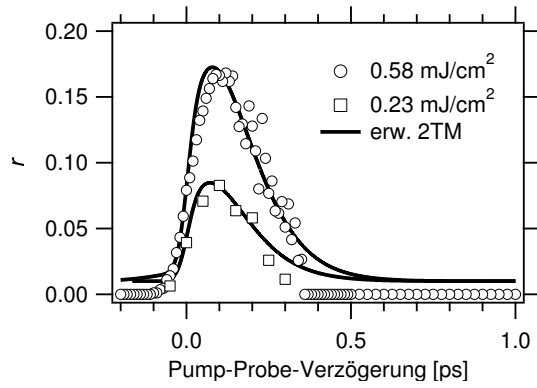




**Abbildung 4.11:** Schema des erweiterten 2-Temperatur-Modells. Die Elektronen werden durch die Wärmebäder für thermalisierte (Temperatur  $T_{el}$ ) und optisch angeregte Elektronen (Energiedichte  $U_{nt}$ ), das Gitter durch die Phononen (Temperatur  $T_{ph}$ ) repräsentiert. Die Energie des Pump-Pulses  $S(t)$  wird im Elektronensystem deponiert und erzeugt optisch angeregte Elektronen mit einer Energiedichte  $U_{nt}$ . Pfeile stellen Möglichkeiten für den Energiefluss dar.

Die Energie  $S(t)$  des Laserpulses wird in optisch angeregte Elektronen und Löcher  $U_{nt}$  deponiert. Aufgrund ihrer hohen Überschussenergie und des großen Konzentrationsgradienten unterliegen diese Elektronen einem sehr effizienten ballistischen und diffusiven Transport. Da die Anregungsenergie auf eine kleinere Anzahl von Elektronen verteilt ist als bei einer thermischen Verteilung der gleichen Energie, ist die e-ph-Streurate  $\tilde{H}$  entsprechend verringert. Die übrigen, nicht optisch angeregten Elektronen mit einer Temperatur  $T_{el}$  unterliegen ebenfalls einem diffusiven Transport. Die Thermalisierung ( $\tau_{th}$ ) und Erzeugung von Sekundärelektronen ( $\tau_{sec}$ ) führt zu einem Teilchen- und Energieaustausch zwischen beiden Elektronenbädern. Auf diese Weise geht die e-e-Streuung, die im traditionellen 2TM nicht berücksichtigt wird, in das Modell ein. Die e-ph-Kopplung der thermischen Elektronen  $H(T_{el}, T_{ph})$  ist die selbe wie im 2TM.

Im Folgenden werden die Details des erweiterten 2TM besprochen. Das Wärmebad der Elektronen wird in zwei Reservoirs variabler Größe unterteilt, eines für optisch angeregte (heiße, nicht-thermische) Elektronen, beschrieben durch die Energiedichte  $U_{nt}$ , und eines für die verbleibenden thermalisierten Elektronen, beschrieben durch die Elektronentemperatur  $T_{el}$ . Beide Reservoirs zusammengenommen stellen das gesamte Elektronensystem dar, verdeutlicht durch den gestrichelten Rahmen. Der relative Anteil der optisch angeregten Elektronen sei  $r \in [0, 1]$ , wobei  $r$  räumlich und zeitlich variieren kann:  $r = r(z, t)$ . Die räumliche Variation entsteht durch den Gradienten in der Anregungsdichte. Die zeitliche Variation rührt von drei Prozessen her, die in Abb. 4.11 durch Pfeile dargestellt sind: (i) optische Anregung (Quellterm  $S(z, t)$ ), (ii) Thermalisierung ( $\tau_{th}$ ) und (iii) Erzeugung von Sekundär-Elektronen ( $\tau_{sec}$ ). Das Reservoir der thermalisierten Elektronen hat folglich einen Anteil von  $1 - r$ . Man kann das Elektronensystem auch als eine Mischung zweier unterschiedlich dichter Elektronengase auffassen und auf diese Weise die funktionale Abhängigkeit der anderen Größen von  $r$  ermitteln. Alle Größen, die proportional zur



**Abbildung 4.12:** Anteil  $r(z = 0, t)$  der optisch angeregten Elektronen. Werte ermittelt aus Photoelektronenspektren ( $\circ, \square$ ), Linien: Für das erweiterte 2TM verwendete Transienten.

Dichte sind, müssen mit  $r$  bzw.  $1 - r$  multipliziert werden.

Die Verteilungsfunktion der Elektronen ist demnach Gl. 4.1. Der Verlauf von  $r(t)$  kann für die Oberfläche ( $z = 0$ ) durch Anpassen dieser Modell-Verteilungsfunktion an die Photoelektronenspektren ermittelt werden. Dabei wird das Energieintervall  $E - E_F = -0.2 \dots 0.6$  eV gewählt, so dass mit einer energieunabhängigen Zustandsdichte gerechnet werden kann, d. h. die erhöhte Zustandsdichte bei 1 eV keine Rolle spielt (vgl. Abb. 4.4). Der Verlauf von  $r(z = 0, t)$  ist in Abb. 4.12 für zwei verschiedene Messungen (Symbole) zusammen mit dem für die Simulationsrechnungen verwendeten Verlauf (Linien) zu sehen.<sup>8</sup>

Das System der Differentialgleichungen des erweiterten 2TM ist das folgende – in der Reihenfolge optisch angeregte Elektronen, thermalisierte Elektronen, Gitter:

$$\frac{dU_{\text{nt}}}{dt} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( r \kappa_e \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{nt}} \right)}^{\text{Diffusion}} - \overbrace{r \tilde{H}(T_{\text{nt}}, T_{\text{ph}})}^{\text{e-ph-Koppl.}} - \overbrace{E_{\text{therm}}}_{\text{Thermalisierung}} + \overbrace{S(z, t)}^{\text{opt. Anregung}} \quad (4.4a)$$

$$\frac{dU_{\text{el}}}{dt} = \overbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( (1 - r) \kappa_e \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right)}^{\text{Diffusion}} - \overbrace{(1 - r) H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})}^{\text{e-ph-Koppl.}} + \overbrace{E_{\text{therm}}}_{\text{Thermalisierung}} \quad (4.4b)$$

$$C_{\text{lat}} \frac{dT_{\text{ph}}}{dt} = (1 - r) H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) + r \tilde{H}(T_{\text{nt}}, T_{\text{ph}}) \quad (4.4c)$$

$$\frac{dr(z, t)}{dt} = \overbrace{p S(z, t)}^{\text{opt. Anregung}} - \overbrace{\frac{r(z, t)}{\tau_{\text{th}}}}^{\text{Thermalisierung}} + \overbrace{\frac{T_{\text{nt}} - T(z, t = -\infty)}{\tau_{\text{sec}}}}^{\text{Sekundärelektronen}}. \quad (4.4d)$$

<sup>8</sup>Da in der Simulationsrechnung an manchen Stellen durch  $r$  und  $1 - r$  dividiert wird, sind die Werte 0 und 1 nicht erlaubt. Es wird daher für negative und große positive Verzögerungszeiten mit einem Sockelwert von  $r = 0.02$  gerechnet. Dies ist als Offset der durchgezogenen Linien in Abb. 4.12 zu sehen. Durch Variation dieses Wertes wurde sichergestellt, dass er keinen Einfluss auf das Ergebnis hat.

Die vierte Gleichung beschreibt den relativen Anteil von thermalisierten und optisch angeregten Elektronen. Die Energiedichte im Elektronensystem ist definiert als

$$U(z, t) = U_{\text{el}}(z, t) + U_{\text{nt}}(z, t), \quad (4.5)$$

wobei die Anteile für thermalisierte  $U_{\text{el}}$  und optisch angeregte Elektronen  $U_{\text{nt}}$  aus den jeweiligen Quasi-Temperaturen  $T_{\text{el}}$  und  $T_{\text{nt}}$  und der relativen Dichte  $r$  berechnet werden:

$$U_{\text{el}}(z, t) = \frac{1}{2}(1 - r)\gamma T_{\text{el}}^2, \quad U_{\text{nt}}(z, t) = \frac{1}{2}r\gamma T_{\text{nt}}^2. \quad (4.6)$$

Da sowohl die Temperaturen als auch der Anteil  $r$  zeitabhängig sind, ist die Gesamtänderung der Energie

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t}. \quad (4.7)$$

Der erste Term stellt die Energieänderung aufgrund einer Temperaturänderung (beispielsweise durch Transfer an das Gitter) dar. Der zweite Term stellt die Energieänderung aufgrund einer Verkleinerung oder Vergrößerung des Bades (Teilchentransfer) dar. Eine Verkleinerung des Bades optisch angeregter Elektronen erfolgt beispielsweise durch Thermalisierung. In diesem Fall werden Elektronen durch eine Reduktion von  $r$  vom Bad der optisch angeregten Elektronen zum Bad der thermalisierten Elektronen transferiert und deshalb muss auch ein entsprechender Energiebetrag transferiert werden.

Eine Vergrößerung erfolgt durch optische Anregung. Diese wird durch den ersten Term in Gl. 4.4d modelliert. Die Zahl der angeregten Elektronen ist proportional zur Intensität  $S(z, t)$  der Pump-Strahlung. Die Proportionalitätskonstante  $p$  regelt, wieviele Elektronen pro Energieeinheit im Pump-Puls angeregt werden und ist damit von der Photonenenergie und der Zustandsdichte abhängig:

$$p = \frac{1}{(h\nu)^2 \text{DOS}}. \quad (4.8)$$

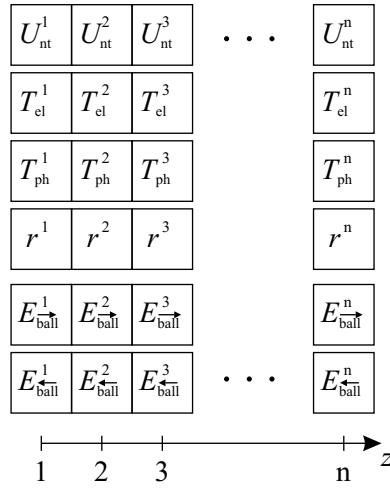
Sie setzt die Zahl der absorbierten Photonen  $\frac{S(z, t)}{h\nu}$  und die Zahl der anregbaren Zustände  $h\nu \cdot \text{DOS}$  in Beziehung zueinander und lässt sich aus bekannten Materialparametern berechnen.

Die Diffusion und e-ph-Kopplung sind bereits in Abschnitt 1.4 besprochen worden. Die entsprechenden Terme in Gl. 4.4 sind in Abb. 4.11 durch Pfeile dargestellt. Für das Bad der optisch angeregten Elektronen enthält die e-ph-Kopplungsfunktion  $\tilde{H} = aH$  eine zusätzliche Konstante  $a$ , die es ermöglicht, die Stärke der Kopplung anzupassen.

#### 4.4.1 Thermalisierung und Sekundärelektronen

Die Thermalisierung der optisch angeregten Elektronen führt zu einem Energietransfer  $E_{\text{therm}}$  zum Bad der thermalisierten Elektronen, der mit

$$E_{\text{therm}} = \gamma \frac{T_{\text{nt}}^2 - T_{\text{el}}^2}{\tau_{\text{th}}} \quad (4.9)$$



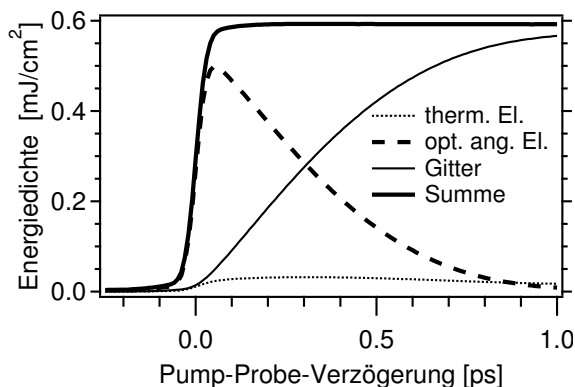
**Abbildung 4.13:** Datensatz des erweiterten 2-Temperatur-Modells. Entlang der Oberflächennormalen  $z$  werden die Größen  $U_{\text{nt}}, T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}$  und  $r$  mit einem Diskretisierungsintervall von 1 nm gespeichert. Für die Berechnung des ballistischen Transports werden zusätzlich die Anteile der inneren Energie  $E_{\text{ball}}$ , die sich in Richtung Oberfläche ( $E_{\text{ball},\leftarrow}$ ) und von ihr weg ( $E_{\text{ball},\rightarrow}$ ) bewegen, gespeichert. Vergleiche Abb. 4.15.

angesetzt wird. Entsprechend wird die Größe der Elektronenbäder durch den 2. Term in Gl. 4.4d angepasst. Dieser Ansatz ist gerechtfertigt durch den nahezu exponentiellen Abfall der Energie im Elektronensystem während der Thermalisierungszeit  $\Delta t < 400$  fs, vgl. Abb. 4.9.

Wäre die relative Größe der beiden Elektronenbäder nur durch die optische Anregung und die Thermalisierung gegeben, so müsste  $r(t)$  sein Maximum am Zeitnullpunkt haben. Im Experiment liegt dieses Maximum aber etwa 100 fs nach der Anregung (Abb. 4.12, Symbole). Der Grund dafür ist die Erzeugung von Sekundärelektronen, wobei ein hochenergetisches Elektron einen Teil seiner Energie durch Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares abgibt, welches eine ausreichend hohe Energie hat, so dass es zum Bad der heißen Elektronen gezählt werden muss. Obwohl dieser Prozess auch als Bestandteil der Thermalisierung aufgefasst werden kann, ist er nicht Gl. 4.9 bzw. im zweiten Term in Gl. 4.4d enthalten. Er wird deshalb durch den 3. Term in Gl. 4.4d berücksichtigt, welcher aufgrund seines Vorzeichens dem 2. Term entgegenwirkt und daher das Maximum von  $r(t)$  zu späteren Zeiten verschiebt. Die Form des Terms proportional zur Temperaturdifferenz  $T_{\text{nt}} - T(z = -\infty)$  ist empirisch gewählt, so dass der experimentelle Verlauf von  $r(t)$  möglichst gut reproduziert wird. Da diese Sekundärelektronenprozesse keinen Energietransfer an das thermalisierte Bad bewirken, sondern lediglich die Zahl der heißen Elektronen ändern, gibt es kein Analogon zu Gl. 4.9, denn die Energieänderung aufgrund des Teilchentransfers wird bereits durch den 2. Term in Gl. 4.7 berücksichtigt.

#### 4.4.2 Numerische Details, Energieerhaltung

Das Simulationsprogramm ist in der Computersprache „C“ geschrieben und ist eine Erweiterung des Codes in [Bon00]. Die Tabelle 1.1 auf Seite 24 fasst die verwendeten Materialparameter zusammen. Die Simulationsrechnungen wurden auf einem eindimensionalen Gitter mit einer Diskretisierung von 1 nm durchgeführt. Die Beschränkung auf eine Dimension ist gerechtfertigt, weil laterale Gradienten wegen der Größe des Pump-Profiles ( $\approx 200 \mu\text{m}$ ) auf der Femtosekunden-Zeitskala vernachlässigbar sind. Der Datensatz des



**Abbildung 4.14:** Energiebilanz des erweiterten 2TM, integriert über das gesamte Simulationsvolumen. Dargestellt ist die Gesamtenergie der drei Bäder: thermalisierte (gepunktet) und optisch angeregte (gestrichelte Linie) Elektronen, sowie Gitter (dünne Linie) und ihre Summe (dicke Linie). Am Zeitnullpunkt werden durch den Pump-Puls  $F_{\text{abs}} = 0.58 \text{ mJ/cm}^2$  deponiert.

Simulationsprogramms, dargestellt in Abb. 4.13, besteht folglich in je einem eindimensionalen Feld für die Größen  $T_{\text{nt}}, T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}$  und  $r$ . Die Größe des Gitters wurde mit  $1 \mu\text{m}$  so gewählt, dass die hintere Grenzfläche keinen Effekt auf das Ergebnis hat.

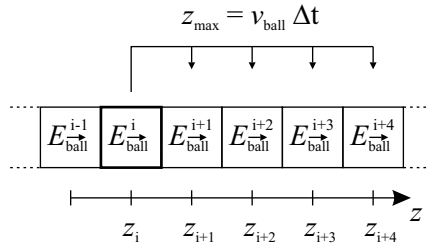
Die Randbedingung an der vorderen Grenzfläche (Kristalloberfläche) wurde so gewählt, dass Energieerhaltung gewährleistet ist. Dies wird in Abb. 4.14 demonstriert. Dort sind die Energieinhalte der drei Bäder, integriert über das gesamte Simulationsvolumen, sowie ihre Summe (durchgezogene Linie) dargestellt. Am Zeitnullpunkt steigt der gesamte Energieinhalt um die Energie, die durch den Pump-Puls deponiert wird, in diesem Fall  $580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Die Energie wird dabei zunächst im Bad der optisch angeregten Elektronen deponiert und anschließend durch e-ph-Kopplung an das Gitter transferiert. Die Diffusion spielt in dieser Abbildung keine Rolle, da sie lediglich zu einer räumlichen Umverteilung innerhalb der Elektronenbäder führt, über die integriert wird. Am konstanten Verlauf der Gesamtenergiedichte (durchgezogenen Linie) nach der optischen Anregung sieht man, dass die Energieerhaltung durch die Simulationsrechnung gewährleistet wird, was für die numerische Stabilität spricht. Zusätzlich gibt dies die Gewissheit, dass im Gleichungssystem Gln. 4.4a-d kein signifikanter Term vergessen wurde.

Die Simulationsrechnung wird durchgeführt, indem das Gleichungssystem Gln. 4.4a-d in Zeitschritten von  $10^{-17} \text{ s}$  integriert wird. Um der geringen Photoelektronen-Austrittstiefe Rechnung zu tragen, wird nur die Temperatur in dem obersten 1 nm zum Vergleich mit dem Experiment herangezogen.

#### 4.4.3 Ballistischer Elektronen-Transport

Der ballistische Transport im Elektronensystem ist nicht Bestandteil des Gleichungssystems, sondern wird zwischen den Zeitschritten als zusätzliche Umverteilung der Energie im Bad der optisch angeregten Elektronen implementiert (gestrichelter Pfeil in Abb. 4.11). In dem eindimensionalen Modell muss nur die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt werden, weil sich laterale Ströme kompensieren.

Bei typischen Geschwindigkeiten von  $10^6 \text{ m/s} = 1 \text{ nm/fs}$  bewegt sich ein Elektron in einem Zeitschritt von  $\Delta t = 10^{-17} \text{ s}$  nur einen Bruchteil einer Simulationszelle weit. Um trotzdem die Geschwindigkeitsverteilung der ballistischen Elektronen richtig wiedergeben zu können,



**Abbildung 4.15:** Berechnung des ballistischen Transports in einem eindimensionalen Gitter mit Zellen  $z_i$ . Die Energie  $E_{\text{ball},\rightarrow}$  einer Startzelle  $z_i$  wird entsprechend der Flugrichtung auf die Nachbarzellen  $z_{i+1}, z_{i+2}, \dots$  verteilt. Dies wird für beide Flugrichtungen und alle Zellen  $z_i$  durchgeführt.

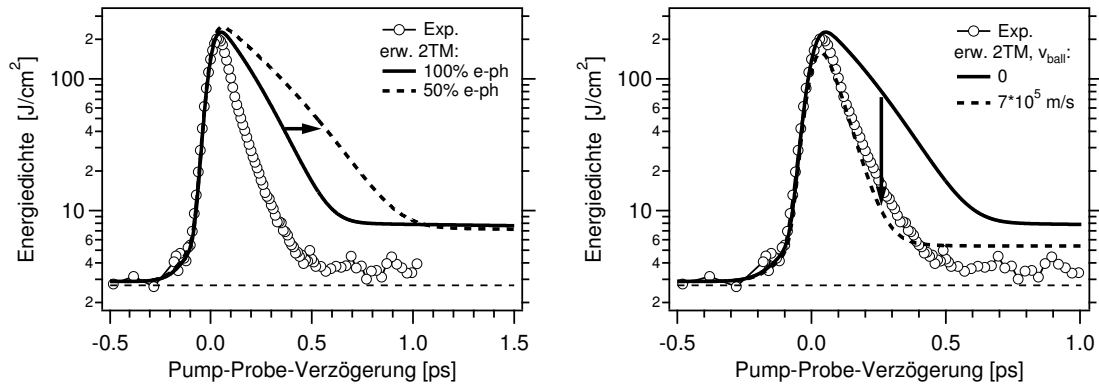
wurde der folgende numerische Trick angewandt: Die Bewegung wird für einen 1000-fach größeren Zeitschritt von 10 fs berechnet und als Ausgleich dafür nur ein Bruchteil von  $10^{-3}$  der Energie umverteilt. Diese Umverteilung ist schematisch in Abb. 4.15 gezeigt. Die Energie  $E_{\text{ball},\rightarrow}$  einer Zelle  $z_i$  wird entsprechend der Flugrichtung auf die Nachbarzellen  $z_{i+1}, z_{i+2}, \dots$  verteilt. Dies wird für beide Flugrichtungen und alle Zellen  $z_i$  durchgeführt. An der Kristalloberfläche wird die Bewegung zurückreflektiert.

Berechnet man die Projektion einer monoenergetischen isotropen Geschwindigkeitsverteilung mit  $|\mathbf{v}| = v_{\text{ball}}$  in eine bestimmte Richtung, so erhält man eine Verteilung, in der alle Geschwindigkeiten bis zur maximalen Geschwindigkeit  $v_{\text{ball}}$  gleich häufig vorkommen. Es wird also in jede Zelle  $z_{i+n}$  der gleiche Anteil verteilt. Da diese Geschwindigkeitsverteilung sich nicht ändert, muss für jedes Raumelement nur gespeichert werden, in welche Richtung die Elektronen propagieren (zur Oberfläche oder von ihr weg). Dies wird in Abb. 4.13 durch die beiden Kästen mit  $E_{\text{ball},\leftarrow}$  und  $E_{\text{ball},\rightarrow}$  symbolisiert.

Die Geschwindigkeitsverteilung ist von der Bandstruktur des Metalls abhängig. Der Einfachheit halber wird von einer zunächst isotropen Geschwindigkeitsverteilung der ballistischen Elektronen ausgegangen. Für die eindimensionale Simulationsrechnung bedeutet das, dass unmittelbar nach der optischen Anregung genauso viele Elektronen in Richtung Kristallinneres fliegen wie in Richtung Oberfläche. Der Gesamtstrom ist also zunächst Null. Wegen des Konzentrationsgradienten und der spekularen Reflektion der ballistischen Elektronen an der Oberfläche werden aber mit der Zeit immer mehr ballistische Elektronen in Richtung Kristallinneres fliegen. Dieser Strom wird kompensiert von einem gleich großen Strom von Elektronen am Fermi-Niveau und darunter, so dass es zu keiner räumlichen Trennung von Ladungen kommt. Alternativ kann man auch sagen, dass es einen gleich großen Löcher-Strom in das Kristallinnere gibt. Es wird also netto keine Ladung, wohl aber Energie in das Kristallinnere transportiert.

## 4.5 Diskussion

Nachdem die Rechnungen mit dem 2TM bereits in Abschnitt 4.3.5 diskutiert wurden, sollen jetzt die Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 2TM betrachtet werden. Den Ausgangspunkt bildet dabei eine Rechnung mit den Parametern, wie sie im 2TM verwendet wurden, also ohne ballistischen Transport und ohne Veränderung der e-ph-Kopplung. Eine solche Rechnung ist in Abb. 4.16 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die experimentellen Werte ( $\circ$ ) stammen aus der Messung der  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche mit einer Pump-Fluenz von  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$  (Abb. 4.9 links unten). Die freien Parameter in Gl.

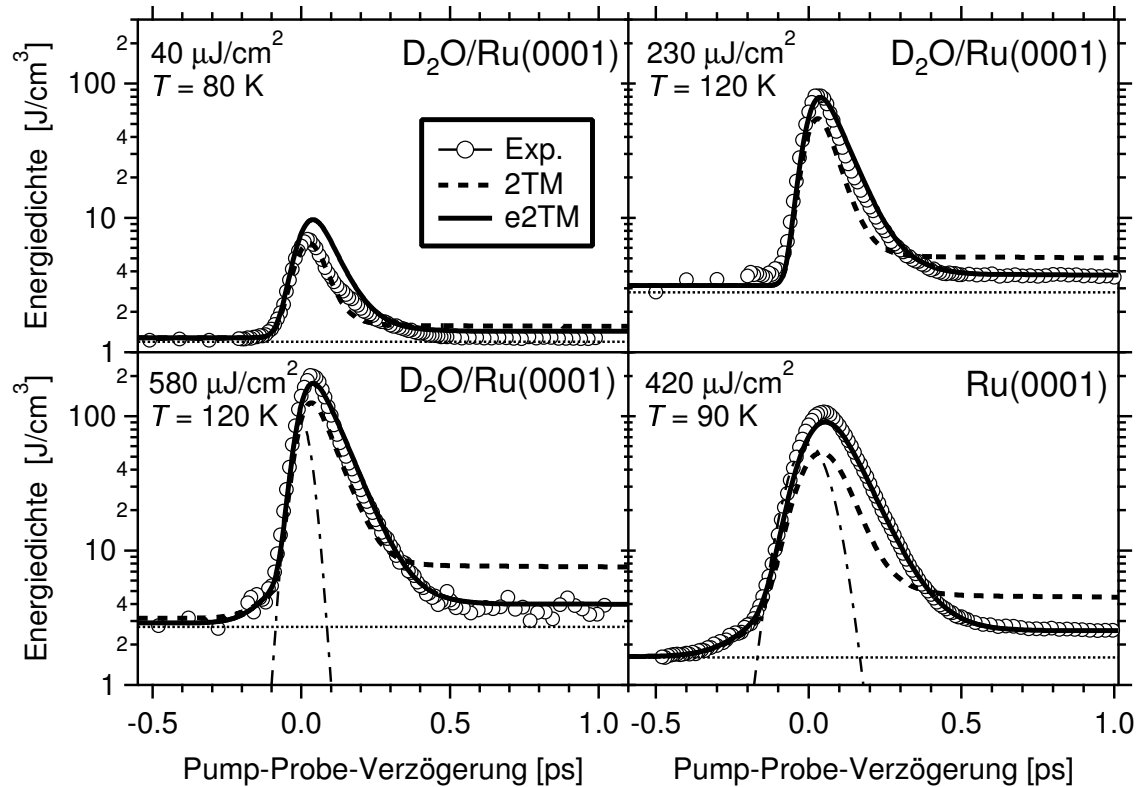


**Abbildung 4.16:** Transiente Energiedichte im Elektronensystem für 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ , gepumpt mit  $h\nu_1 = 1.55$  eV,  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Kreise: aus Photoelektronen-Spektren, Linien: Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 2TM. Links: Vergleich zweier Rechnungen mit verschieden starker e-ph-Kopplung für die optisch angeregten Elektronen und ohne ballistischen Transport. Rechts: Vergleich zweier Rechnungen mit und ohne ballistischen Transport und mit voller e-ph-Kopplung für die optisch angeregten Elektronen.

4.4d wurden so gewählt, dass sie den experimentellen Verlauf der Photoelektronenspektren wiedergeben (siehe Abb. 4.12)  $p = 13 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{J}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\tau_{\text{th}} = 65$  fs und  $\tau_{\text{sec}} = 130$  ps · K.

Durch separates Variieren der e-ph-Kopplungsstärke und des ballistischen Transports lässt sich die Größe und Wichtigkeit dieser Beiträge abschätzen. Abbildung 4.16 zeigt links einen Vergleich von Messdaten ( $\circ$ ) und zwei Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 2TM, wobei die Stärke der e-ph-Kopplung variiert wurde und der ballistische Transport ausgeschaltet blieb. Die durchgezogene Linie zeigt die Rechnung mit normaler e-ph-Kopplung und die gestrichelte Linie eine mit um 50% verringerter e-ph-Kopplung für die optisch angeregten Elektronen. Offensichtlich vermag eine geringere e-ph-Kopplung die Energiedichte im Elektronensystem bei 1 ps zu senken, allerdings nur in geringem Maße. Zudem wird die abfallende Flanke im Energietransienten deutlich flacher, also sinkt die Energie im Elektronensystem dadurch merklich langsamer, so dass die Übereinstimmung mit dem Experiment schlechter wird. Beide Effekte werden noch stärker, wenn man die e-ph-Kopplungsstärke noch mehr verringert. Es bleibt also festzuhalten, dass eine verringerte e-ph-Kopplung allein nicht den beobachteten Energietransienten erklären kann.

Im rechten Teil von Abb. 4.16 sind die Messdaten wiederum zwei Simulationsrechnungen gegenübergestellt, wobei die e-ph-Kopplung unverändert gelassen und der ballistische Transport variiert wurde. Die durchgezogene Linie zeigt die selbe Rechnung wie im linken Teil der Abbildung, also unveränderte Parameter. Die gestrichelte Linie zeigt eine Rechnung mit einer ballistischen Transportgeschwindigkeit von  $7 \cdot 10^5$  m/s. Wie man sieht, führt dies zu einer entscheidenden Verbesserung, sowohl was die Energie nach 1 ps, als auch was die Abfallzeit des Energietransienten angeht. Kleine Abweichungen zum Experiment bleiben dennoch: (i) Am Zeitnullpunkt ist die Energiedichte etwas geringer. (ii) Die Steigung der abfallenden Flanke ist etwas zu groß. (iii) Die Energie nach 1 ps ist immer noch etwas zu hoch (etwa einen Faktor 2). Alle drei Effekte werden noch verstärkt, wenn man die Transportgeschwindigkeit erhöht, bzw. schwächer wenn man sie verringert. Der bal-



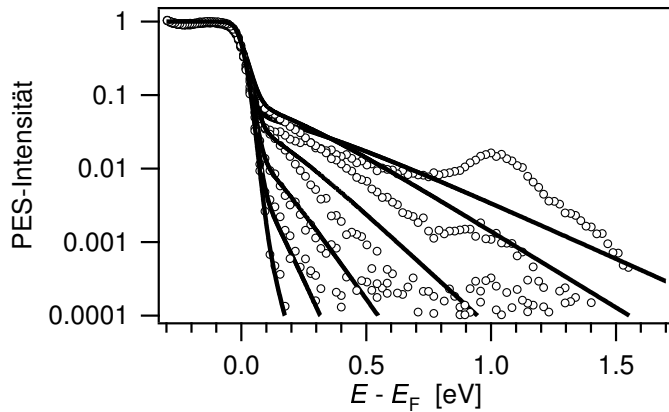
**Abbildung 4.17:** Transiente Energiedichte im Elektronensystem (○) für Ru(0001) (rechts unten) und 1 BL D<sub>2</sub>O/Ru(0001) extrahiert aus Messungen in Abb. 4.4 nach Gl. 2.19. Die gestrichelten Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM. Die durchgezogenen Linien sind Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 2TM mit ballistischem Transport und einer auf 20% verringerten e-ph-Kopplung für die optisch angeregten Elektronen. Die Strichpunkt-Linie ist die Pump-Probe-Kreuzkorrelation mit einer Halbwertsbreite von 92 fs für D<sub>2</sub>O/Ru(0001) und 142 fs für Ru(0001) und entspricht der Zeitauflösung des Experiments.

listische Transport optisch angeregter Elektronen kann also allein nicht die Beobachtung erklären.

Alle drei Punkte können eliminiert werden, indem man zusätzlich noch die e-ph-Kopplung der optisch angeregten Elektronen auf 20% absenkt. Die entsprechenden Simulationsrechnungen für alle gemessenen Pump-Fluenzen sind als durchgezogene Linien in Abb. 4.17 zu sehen. Mit Ausnahme der kleinsten Fluenz ist die Übereinstimmung mit dem Experiment hervorragend. Insbesondere kann auch die Dynamik der reinen Ru(0001)-Oberfläche erfolgreich beschrieben werden. Die D<sub>2</sub>O-Bilage beeinflusst daher in der Tat nicht die Dynamik im (oberflächennahen) Volumen des Metalls. Zum Vergleich sind noch einmal als gestrichelte Linien die Rechnungen mit dem 2TM aus Abb. 4.9 eingezeichnet. Sie stellen eine deutlich schlechtere Beschreibung des Experiments dar.

Die Betrachtung von Abb. 4.16 verdeutlicht, dass hauptsächlich der ballistische Transport optisch angeregter Elektronen für den effizienten Abtransport der Anregungsenergie von der Oberfläche weg verantwortlich ist. Die verringerte e-ph-Kopplung der nicht-thermi-





**Abbildung 4.18:** Gemessene Photoelektronenspektren ( $\circ$ ) der 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche. Pump-Parameter:  $h\nu_1 = 1.55$  eV, absorbierte Fluenz  $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ . Die Linien zeigen berechnete Spektren aus den Ergebnissen des erweiterten 2TM. Es gehen die Größen  $r, T_{\text{el}}, T_{\text{nt}}$  jeweils an der Oberfläche ( $z = 0$ ) ein.

schen (optisch angeregten) Elektronen verstärkt diesen Effekt nur noch, indem sie verhindert, dass schon zu Beginn ein großer Teil der Anregungsenergie an das Gitter abgegeben wird.

Es ist bemerkenswert, dass in einem Metall mit vielen d-Elektronen wie Ruthenium der ballistische Transport so wichtig ist. Der Grund hierfür liegt vermutlich darin, dass die Messungen bei  $80 \dots 120$  K durchgeführt wurden. Diese Temperatur ist deutlich kleiner als die Debye-Temperatur  $\Theta_D = 404$  K (Abb. 1.8), so dass nur wenige Phononen-Moden angeregt sind. Die e-ph-Streuung, bei hohen Temperaturen der hauptverantwortliche Mechanismus für eine Impuls- und damit Richtungsänderung der Elektronen, ist daher unterdrückt. Um diesen Punkt zu verifizieren, wäre es sinnvoll, eine Messung bei 300 K durchzuführen.

Die verringerte e-ph-Kopplung optisch angeregter Elektronen lässt sich wie folgt begründen. In einem optisch angeregten Elektronengas tragen vergleichsweise wenige Elektronen einen durchschnittlich hohen Betrag zur Überschussenergie bei. Bei einem thermischen Elektronengas der gleichen Energiedichte ist die Überschussenergie dagegen auf relativ viele Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus mit deswegen kleinerer durchschnittlicher Energie verteilt. Dies ist ein Effekt der optischen Anregung mit großer Photonenenergie (in Relation zur thermischen Energie  $k_B T$ ), die die nicht-thermische Elektronenverteilung erzeugt. Die geringere Anzahl angeregter Elektronen in einem optisch angeregten Elektronengas hat dann zur Folge, dass weniger Elektronen für e-ph-Streuprozesse zur Verfügung stehen und somit die e-ph-Kopplung schwächer ist. Dieser Effekt wird durch den Faktor  $r$  im e-ph-Kopplungsterm von Gl. 4.4a berücksichtigt.

Zusätzlich tritt aber noch der folgende Effekt auf, der auch von der Form der Verteilungsfunktion abhängt und anhand der Elektronen-Verteilungsfunktionen in Abb. 4.5 diskutiert wird [Ret02]. Das Gitter habe die Temperatur  $T_{\text{ph}} = 300$  K. Da die Wärmekapazität des Gitters viel größer ist als die der Elektronen, wird das Elektronengas diese Temperatur, und damit eine Fermi-Dirac-Verteilung mit  $T = 300$  K (dicke Linie in Abb. 4.5) anstreben. Weil die Phononen nur Energien von einigen 10 meV haben, wird der Großteil der e-ph-Streuprozesse in der Nähe des Fermi-Niveaus stattfinden, da nur dort genügend besetzte *und* unbesetzte Elektronenzustände vorhanden sind. Die nicht-thermische Elek-

tronenverteilung (gestrichelte Linie) hat aber gerade dort bereits nahezu die Form einer Fermi-Verteilung mit 300 K. Eine thermische Verteilung mit dem gleichen Energieinhalt (entsprechend  $T = 2750$  K, dünne Linie) hat dagegen eine deutlich andere Form und begünstigt daher e-ph-Streuereignisse in einem breiten Energieintervall um  $E_F$  herum. Folglich wird ein thermisches Elektronengas schneller abkühlen als ein nicht-thermisches gleichen Energieinhalts. Diese Tatsache wird durch die Konstante  $a$  in der Beziehung  $\dot{H} = a \cdot H$  berücksichtigt.

Abschließend sollen noch einmal die Photoelektronenspektren betrachtet werden. Setzt man die mit dem erweiterten 2TM berechneten Werte für die Quasi-Temperaturen  $T_{el}$  und  $T_{nt}$  sowie die relative Dichte  $r$  in Gl. 4.1, jeweils an der Oberfläche ( $z = 0$ ) ausgewertet, ein, so erhält man simulierte Photoelektronenspektren. Diese sind in Abb. 4.18 als durchgezogene Linien zusammen mit gemessenen Spektren ( $\circ$ ) eingezeichnet. Die Abbildung zeigt die Ergebnisse für den Datensatz der 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche bei einer Pump-Fluenz von  $F_{abs} = 580 \mu J cm^{-2}$ . Die weitgehende Übereinstimmung der simulierten Spektren mit den gemessenen zeigt, dass die Simulation die wesentliche Physik korrekt erfasst. Hierbei muss man allerdings beachten, dass  $r(z = 0, t)$  an die Messwerte angepasst worden ist (Abb. 4.12).

## Fazit

Die Dynamik der Elektronen an der  $Ru(0001)$ - und der 1 BL  $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche wurde mit zeitaufgelöster Photoemission vermessen. Stark nicht-thermische Elektronenverteilungen wurden bis 400 fs nach der optischen Anregung beobachtet. Eine quantitative Auswertung der transienten Energie im Elektronensystem zeigt, dass die Energie an der Oberfläche 500 fs nach Anregung nahezu auf den Ausgangswert gefallen ist, was im Widerspruch zu einer Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell steht. Dieses sagt eine deutlich höhere verbleibende Energiedichte nach 500 fs voraus. Eine Erweiterung des 2TM, die nicht-thermische Elektronenverteilungen und ballistischen Transport berücksichtigt, kann hingegen die Energiedynamik erfolgreich vorhersagen. Es stellt sich heraus, dass die effiziente Dissipation der Energie an der Oberfläche hauptsächlich durch ballistischen Transport hervorgerufen wird und zusätzlich durch eine verringerte e-ph-Kopplung der optisch angeregten Elektronen begünstigt wird. Diese Beobachtungen sind qualitativ in Übereinstimmung mit früheren Experimenten an Edelmetallen [Gro95, Fat98] und theoretischen Vorhersagen [Ret02].

Die Rückkehr einer nicht-thermischen Elektronenverteilung ins thermische Gleichgewicht erfolgt durch e-e-Streuung<sup>9</sup>, die folglich in das erweiterte 2TM integriert werden musste. Im traditionellen 2TM wird typischerweise nur die e-ph-Streuung berücksichtigt, da sie sowohl für den Energietransfer zwischen Elektronen und Gitter verantwortlich ist als auch den limitierenden Streuprozess für die Wärmediffusion darstellt [Kit96]. Die Berücksichtigung der e-e-Streuung erfordert daher die Kenntnis zusätzlicher Materialparameter, nämlich der Thermalisierungszeit  $\tau_{th}$  des Elektronensystems und der Streuzeit zur Erzeugung von Sekundärelektronen  $\tau_{sec}$ .

---

<sup>9</sup>Bei der e-ph-Streuung ist der Energieübertrag geringer und somit die Energieumverteilung ineffizienter.

Es bleibt die Frage nach der Allgemeingültigkeit des erweiterten 2TM. Bemerkenswert ist, dass in Ruthenium die Elektronen erst thermalisiert sind, wenn das thermische Gleichgewicht mit dem Gitter erreicht ist ( $\Delta t \approx 400$  fs), wie ein Vergleich von Abb. 4.4 mit Abb. 4.17 verdeutlicht. Für Metalle, in denen die Thermalisierung abgeschlossen ist, bevor das thermische Gleichgewicht mit dem Gitter erreicht ist, sollte der Einfluss der nicht-thermischen Elektronen auf die Energieumverteilung kleiner sein.

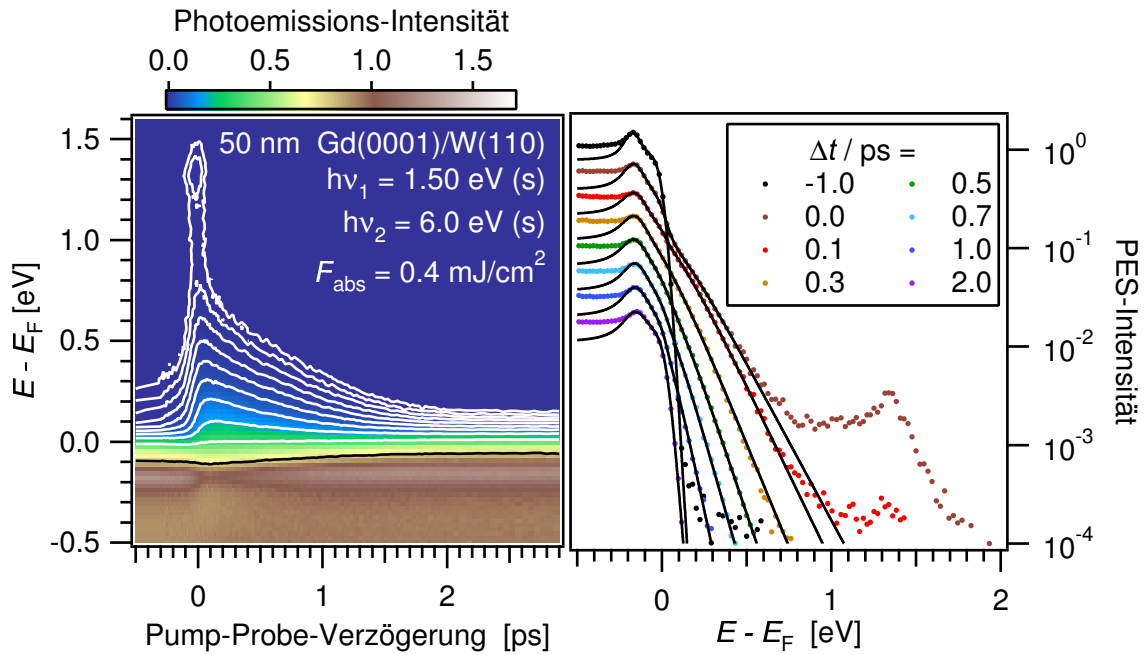
Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in einem mittleren Anregungsregime gewonnen. Es werden etwa 10 bis 20% der Elektronen am Fermi-Niveau angeregt, daher besteht eine große Differenz (bezüglich der Elektronenzahl) zwischen einer thermischen und einer nicht-thermischen Verteilungsfunktion. Es ist plausibel, dass bei deutlich stärkerer Anregung, wenn nahezu alle Elektronen betroffen sind, die Thermalisierung schneller abgeschlossen ist und das 2TM wieder gültig wird. Für Ruthenium ließen sich höhere Anregungsdichten experimentell nicht verwirklichen, aber für Gadolinium war dies möglich, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

## 4.6 Elektronendynamik im Gd-Leitungsband

Die Dynamik der Elektronen im Leitungsband von Gadolinium nach Anregung mit einem intensiven optischen Puls wurde analog zu den Messungen an Ruthenium im vorangegangenen Abschnitt untersucht.

Bei den Untersuchungen der Ru(0001)-Oberfläche war es nicht möglich, die Probe so stark zu pumpen, dass praktisch alle Elektronen am Fermi-Niveau angeregt werden. Der Anteil  $r$  der nicht-thermischen Elektronen erreichte Werte von maximal 0.18 (siehe Abb. 4.12). Wenn eine nicht-thermische Verteilung nur für kurze Zeit besteht (verglichen mit der e-ph-Relaxationszeit), erwartet man, dass das 2TM gültig wird. Dies ist bei hohen Anregungsdichten der Fall, wenn  $r \approx 1$  wird oder wenn das Elektronensystem schnell thermalisiert. Der experimentelle Beweis für diese Erwartung steht aber noch aus. In Gadolinium thermalisieren die Elektronen sehr schnell, so dass sich die Gelegenheit bietet, diese Erwartung experimentell zu testen. Zu diesem Zweck wurden Messungen der Elektronendynamik mit der zeitaufgelösten Photoemission an einem optisch dicken (50 nm) Gd(0001)/W(110)-Film durchgeführt. Die Eigenschaften und die Präparation der Gd-Filme werden in Kap. 5 besprochen.

Wie für Ruthenium wird auch hier mit zeitaufgelöster Photoemission die Elektronenverteilung an der Oberfläche gemessen. Die Oberflächenempfindlichkeit ist durch die außerordentlich geringe Photoelektronen-Austrittstiefe von nur 5 Å auf etwa 2 Atomlagen beschränkt. Dieser Wert für die inelastische freie Weglänge von Elektronen wurde in [Pau90] für Zustände etwa 6 eV oberhalb des Fermi-Niveaus bestimmt. Da in diesem Abschnitt das Augenmerk auf den Vorgängen im Leitungsband liegt, muss das Signal des Oberflächenzustands separiert werden. Wegen des Raumladungseffekts muss das Gesamtsignal auf eine Zählrate von etwa 100 kHz beschränkt werden, wobei das intensive Signal des Oberflächenzustands (vgl. Abb. 5.3) einen Großteil des Gesamtsignals darstellt und damit den Beitrag des Volumens stark limitiert. Aus diesem Grund wurde die Photoemission



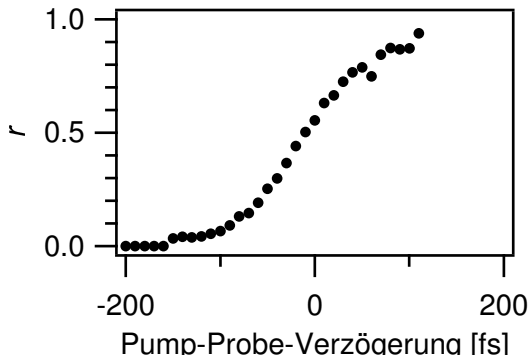
**Abbildung 4.19:** Links: Datensatz zur zeitaufgelösten Photoemission (in Falschfarbendarstellung analog zu Abb. 2.15) eines 50 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Filmes, gemessen bei  $T = 120$  K. Pump:  $h\nu_1 = 1.5$  eV, absorbierte Fluenz  $F_{\text{abs}} = 0.4$  mJ/cm<sup>2</sup>, Probe:  $h\nu_2 = 6.0$  eV (beide s-polarisiert). Die Photoemissions-Intensität  $I$  ist auf 1 bei  $E - E_F = -0.5$  eV normiert. Höhenlinien in Schritten von Faktor 2, die erste Höhenlinie liegt bei  $I = 0.0016$ . Rechts: Photoelektronenspektren aus dem Datensatz links für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten.

aus dem Oberflächenzustand unterdrückt, indem ein s-polarisierter Probe-Puls verwendet wurde (elektrischer Feldvektor parallel zur Oberfläche). Nach den Auswahlregeln für Dipol-Strahlung ist das Matrixelement für die Photoemission aus einem Oberflächenzustand in diesem Fall gleich Null [Wol99]. Die Photonenenergie des Probe-Pulses ist 6.0 eV, so dass bei einer Austrittsarbeit von 3.6 eV sowohl die angeregten Elektronen als auch die Löcher spektroskopiert werden können. Ebenso sind die besetzten  $\Delta_2$ -Bänder am  $\Gamma$ -Punkt bei etwa 1.7 bis 2.3 eV Bindungsenergie erreichbar.

Die Pump-Pulse mit einer Photonenenergie  $h\nu_1 = 1.50$  eV generieren bei den verwendeten hohen Fluenzen von 1 mJ/cm<sup>2</sup> durch 3- und 4-Photonen-Prozesse ebenfalls ein Photoemissionssignal, welches allerdings bei p-polarisiertem Licht mehrere Größenordnungen höher ist als bei s-polarisiertem Licht (vgl. Abschn. 2.7.1). Daher waren auch die Pump-Pulse s-polarisiert.

#### 4.6.1 Ergebnisse

Abbildung 4.19 zeigt eine Photoemissions-Messung an einem 50 nm dicken Gadolinium-Film bei einer Temperatur von 120 K. Links ist die Photoemissions-Intensität dargestellt, in Falschfarben kodiert und auf einen Wert von 1 bei  $E - E_F = -0.5$  eV normiert. Der



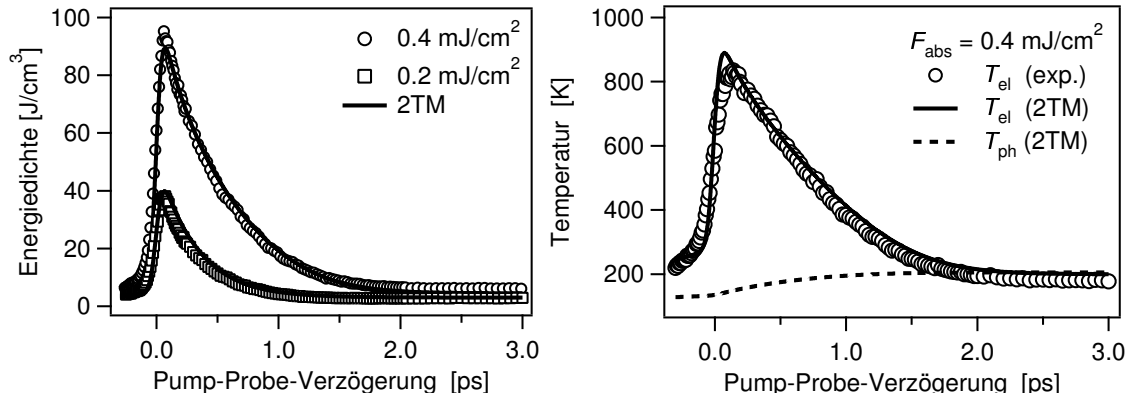
**Abbildung 4.20:** Auswertung des Anteils der optisch angeregten Elektronen  $r$  gemäß Gl. 4.1 für den Datensatz in Abb. 4.19.

Untergrund durch 3- und 4-Photonen Prozesse des Pump-Pulses ist hier subtrahiert. Die absorbierte Pump-Fluenz  $F_{\text{abs}} = 0.4 \text{ mJ/cm}^2$  wurde nach Gl. 2.11 aus den Strahlparametern berechnet. Der Pump-Puls regt am Zeitnullpunkt eine breite Elektronenverteilung an, die sich bis eine Pump-Photonenenergie (1.5 eV) über das Fermi-Niveau erstreckt (weiße Höhenlinien). Durch e-e-Streuung relaxieren die hoch angeregten Elektronen innerhalb 2 ps in Richtung Fermi-Niveau. Unterhalb des Fermi-Niveaus ist die Erzeugung von Löchern durch einen Einbruch der Intensität sichtbar.

Photoelektronenspektren für eine Auswahl von Verzögerungszeiten sind im rechten Teil von Abb. 4.19 in halblogarithmischer Darstellung gezeigt. Im Maximum des Pump-Pulses bei 0 ps erstreckt sich die Verteilung bis 2 eV. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bereits angeregte Elektronen ein zweites Pump-Photon absorbieren. Mit zunehmender Zeit relaxieren die angeregten Elektronen zum Fermi-Niveau, bis sie bei etwa 2 ps wieder nahezu die ursprüngliche Verteilung zeigen. Das Maximum bei  $E - E_F = 1.3 \text{ eV}$  ist auf schwach dispergierende Volumenzustände oberhalb  $E_F$  zurückzuführen [Kur02] und wurde auch in inverser Photoemission beobachtet [Don96, Wes96]. Das Maximum bei  $-0.2 \text{ eV}$  ist ein Signal vom besetzten Oberflächenzustand, welches durch eine kleine p-Komponente im nicht vollständig s-polarisierten Probe-Strahl verursacht wird.

Die Photoelektronenspektren in Abb. 4.19 zeigen, dass das Elektronensystem in Gd sehr schnell thermalisiert. Am Zeitnullpunkt  $\Delta t = 0$  ist im Spektrum bei  $E_F$  noch ein Knick zu sehen, d. h. die Elektronenverteilung ist nicht-thermisch. Dieser Knick ist bei  $\Delta t = 0.3 \text{ ps}$  nicht mehr sichtbar, somit sind die Elektronen thermalisiert. Eine quantitative Beurteilung der Thermalisierung kann man erreichen, wenn man die Spektren mit einer nicht-thermischen Verteilungsfunktion (Gl. 4.1) anpasst und den Anteil  $r$  der nicht-thermischen Elektronen am Fermi-Niveau betrachtet. Dieser ist in Abb. 4.20 gezeigt. Man sieht, dass  $r$  nach 100 fs bereits den Wert 1 erreicht hat, also das Elektronensystem thermalisiert<sup>10</sup> ist (durch eine Temperatur beschrieben werden kann). Zum Vergleich betrachte man Abb. 4.12, wo  $r(t)$  für Ruthenium nur den Wert von 0.18 erreicht und erst nach 400 fs auf Null fällt.

<sup>10</sup>Sowohl ein Wert von 1 als auch ein Wert von 0 bedeuten, dass das Elektronensystem thermalisiert ist, s. Gl. 4.1.



**Abbildung 4.21:** Links: Transiente Energie im Elektronensystem in den oberen 0.5 nm eines 50 nm Gd(0001)/W(110) Films für verschiedene absorbierte Pump-Fluenzen, extrahiert aus den Daten in Abb. 4.19 und Simulation mit dem 2TM (durchgezogene Linien). Rechts: Transiente Elektronentemperatur ( $\circ$ ) bestimmt aus der Messung in Abb. 4.19 und Simulation mit dem 2TM: Elektronentemperatur (durchgezogene Linie) und Gittertemperatur (gestrichelte Linie).

### Transiente Energie im Elektronensystem

Aus den Photoelektronenspektren kann nach Gl. 2.19 die transiente Energie im Elektronensystem in den ersten 0.5 nm an der Oberfläche extrahiert werden. Die in die Gleichung eingesetzten Materialparameter sind  $D(E_1) = 1.7 \text{ eV}^{-1} \text{ Atom}^{-1}$  [Har74] bei  $E_1 = E_F - 0.2 \text{ eV}$ , Photoelektronen-Austrittstiefe  $\lambda_{\text{PES}} = 0.5 \text{ nm}$ . Die Transienten sind für zwei verschiedene Pump-Fluenzen in Abb. 4.21 (links) als Kreise bzw. Quadrate eingezeichnet. In beiden Fällen sieht man einen schnellen Anstieg der Energiedichte innerhalb der Pulsdauer, wie man es für optische Absorption durch die Elektronen erwartet. Die Relaxation der Energie durch Transfer an das Gitter und Transport aus dem Detektionsvolumen heraus erfolgt innerhalb 1.5 bis 2 ps.

Ebenfalls eingezeichnet sind mit dem 2TM berechnete Transienten als durchgezogene Linien. Diese Simulationsrechnung wird im folgenden Abschnitt besprochen.

### Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell

Die transiente Energiedichte im Elektronen- und Gitter-Subsystem nach optischer Anregung von Gadolinium wurde mit dem 2-Temperatur-Modell aus Abschnitt 1.4 berechnet. Die Parameter hierfür können der Tabelle 1.1 auf Seite 24 entnommen werden.

Die optischen Eigenschaften von Gadolinium bestimmen die Absorption und die Eindringtiefe der Pump-Strahlung und damit die Anregungsdichte. Leider streuen die Literaturwerte für den komplexen Brechungsindex von Gadolinium bei 1.5 eV sehr stark. Werte für den Realteil reichen von  $n' = 1.38$  bis  $n' = 3.05$  und für den Imaginärteil von  $n'' = 1.02$  bis  $n'' = 3.46$  [Pal98]. Die große Streuung im Imaginärteil hat zur Folge, dass die Eindringtiefe  $\delta = \lambda/4\pi n''$  nur auf den Bereich 20 bis 65 nm eingeschränkt werden kann. Der Wert aus [Wea81] für  $T = 4 \text{ K}$ , der auch in [Pal98] aufgelistet wird, weicht am meisten

von den anderen ab und lässt sich am wenigsten mit der hier gemessenen Reflektivität von  $R_p(45^\circ) = 0.42$  vereinbaren. Ignoriert man diesen, so kann die optische Eindringtiefe auf 20 bis 30 nm eingeschränkt werden. Für die Simulationsrechnungen wird daher eine Eindringtiefe von  $\delta = 25$  nm verwendet. Das entspricht einem komplexen Brechungsindex von  $n = 2.21 + i 2.49$ .

Die Wärmekapazität ferromagnetischer Materialien ist größer als die diamagnetischer Stoffe, weil bei Temperaturerhöhung zusätzliche Energie aufgebracht werden muss, um die magnetischen Momente aus ihrer ferromagnetischen Ordnung zu drehen. Abbildung 1.8 zeigt rechts die experimentelle Wärmekapazität von Gadolinium nach [Dan98] als Kreise. Die durchgezogene Linie ist eine empirische Modellfunktion, die Summe einer Wärmekapazität des Gitters  $C_{\text{lat}}$  nach dem Debye-Modell (Gl. 1.21) und des magnetischen Beitrags  $C_{\text{m}}$ :

$$C_V = C_{\text{lat}} + C_{\text{m}}. \quad (4.10)$$

Für  $C_{\text{lat}}$  wurde eine Debye-Temperatur von 163 K und abweichend vom Dulong-Petit Gesetz ein Hochtemperatur-Grenzwert von  $C_{\text{lat}} \rightarrow 29.5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  für  $T \rightarrow \infty$  verwendet. Der magnetische Beitrag unterhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  wird empirisch durch ein Polynom beschrieben:

$$C_{\text{m}} = \Theta(T_C - T)(a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3). \quad (4.11)$$

Die Koeffizienten  $a_i$  wurden durch Anpassen an die experimentellen Werte ermittelt:  $a_0 = -1.82$ ,  $a_1 = 0.082$ ,  $a_2 = -5.03 \cdot 10^{-4}$ ,  $a_3 = 1.68 \cdot 10^{-6}$  jeweils in Einheiten von  $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-(i+1)}$ . Abbildung 1.8 zeigt, dass die experimentelle Wärmekapazität in dem für diese Arbeit relevanten Temperaturbereich von 50 bis 250 K durch dieses Modell gut beschrieben wird. Es ist interessant zu sehen, dass in der Nähe der Curie-Temperatur der magnetische Beitrag zur Wärmekapazität genauso groß wird wie der Gitter-Beitrag.

In der Simulationsrechnung wird die Wärmekapazität  $C_V$  vollständig dem Gitter zugeordnet. Das entspricht der Annahme, dass die magnetischen Momente die selbe Dynamik und Kopplung an das Elektronensystem haben wie das Gitter, oder anders gesagt, dass die „magnetische“ Temperatur gleich der Gittertemperatur ist. Im Prinzip müsste man für die zusätzlichen Freiheitsgrade ein drittes Wärmebad der Spins einführen, wie es z. B. in [Bea96] vorgeschlagen wurde.

Der Koeffizient  $\gamma_{\text{el}}$  für die Wärmekapazität des Elektronensystems  $C_{\text{el}} = \gamma_{\text{el}}T_{\text{el}}$  wurde bereits mehrfach gemessen [Jel66, Tsa85, Hil87] bzw. berechnet [Ful83]. Werte für die neueren Messungen reichen von 185 bis  $320 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$ . Für die Simulation wurde  $\gamma_{\text{el}} = 300 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$  verwendet, da sich mit diesem Wert die beste Übereinstimmung zwischen Elektronentemperatur und Energie im Elektronensystem erreichen ließ (vgl. Abb. 4.21). Beim Vergleich mit Literaturwerten ist zu beachten, dass diese für tiefe Temperaturen  $T < 20 \text{ K}$  ermittelt werden und damit nur ein sehr kleines Energieintervall unmittelbar um das Fermi-Niveau betrachten. Bei höheren Temperaturen von mehreren 100 K tragen jedoch auch Bereiche weiter weg vom Fermi-Niveau mit höherer Zustandsdichte bei, so dass damit zu rechnen ist, dass dann die elektronische Wärmekapazität stärker als linear mit der Temperatur ansteigt. Dies ist vermutlich der Grund dafür, dass hier mit einem eher großen Wert für  $\gamma_{\text{el}}$  gerechnet werden muss.

### 4.6.2 Diskussion

Die Ergebnisse der Simulationsrechnung sind in Abb. 4.21 als durchgezogene bzw. gestrichelte Linien zu sehen. Im linken Teil der Abbildung ist die transiente Energie im Elektronensystem für die obersten 0.5 nm der Oberfläche ausgewertet. Die Energie wird nach Gl. 1.18 aus der Elektronentemperatur bestimmt. Man sieht, dass die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Transienten (o) sehr gut ist. Im rechten Teil der Abbildung sind für die höhere Pump-Fluenz die transiente Elektronen- (durchgezogene Linie) und Gitter-Temperatur (gestrichelte Linie) an der Oberfläche gezeigt. Experimentell wird die Elektronentemperatur durch Anpassen einer Fermi-Dirac-Verteilung an die Photoelektronenspektren ermittelt. Die transiente Gitter-Temperatur ist experimentell nicht zugänglich, lediglich der zeitliche Mittelwert kann mit dem Thermoelement bestimmt werden.<sup>11</sup> Die Diskrepanz zwischen Elektronen- und Gittertemperatur bei negativen Verzögerungszeiten rührt von einem schwachen Ausläufer des Pump-Pulses her und wurde in der Simulationsrechnung berücksichtigt.

Die e-ph-Kopplungskonstante  $g_\infty$  in Gl. 1.32 des 2TM ist ein freier Parameter in den Simulationsrechnungen und daher ein Ergebnis dieser Arbeit. Die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation wurde für  $g_\infty = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  erzielt.

Die Messungen an Gadolinium zeigen, dass das 2TM bei hohen Anregungsdichten, bzw. wenn das Elektronengas schnell thermalisiert, ein sehr gutes Modell ist. Dies ist eine gute Nachricht für Experimentatoren, die Laser-Materialbearbeitung oder photoinduzierte Reaktionen an Oberflächen studieren, denn diese Untersuchungen werden typischerweise bei Anregungsdichten von mehreren  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  durchgeführt.

Im Gegensatz zu Ruthenium gibt es in Gadolinium keine Anzeichen von ballistischem Elektronentransport. Der Grund dafür ist in den sehr kurzen Streuzeiten und damit verbundenen kurzen Transportlängen zu suchen. Die inelastische freie Weglänge von niederenergetischen Elektronen in Gd-Filmen wurde von Paul [Pau90] zu kleiner als  $5 \text{ \AA}$  bestimmt. Eine Untersuchung der elementaren Elektronen-Streuprozesse nach optischer Anregung erfolgt in Kapitel 5.

Der Ferromagnetismus von Gd wurde nur sehr rudimentär, nämlich durch seinen Beitrag zur Wärmekapazität, berücksichtigt. Die Tatsache, dass die Simulationsrechnungen dennoch die Messungen gut wiedergeben, ist bereits ein Hinweis darauf, dass die Magnetisierungsdynamik in Gd auf der Zeitskala von 1 ps oder schneller stattfindet. Die Behandlung der magnetischen Momente als separates Wärmebad im Rahmen eines 3-Temperatur-Modells [Bea96] erfordert eine experimentelle Signatur des Magnetismus. Dies wäre durch spinaufgelöste Photoemission oder durch eine spektroskopische Signatur, wie z. B. austauschtaufgespaltene Bänder [Rhi03], möglich. In Kapitel 5 wird der zweite Weg besprochen und Messungen am austauschtaufgespaltenen Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche präsentiert. Eine weitere Möglichkeit, die der Zukunft vorbehalten bleiben muss, wäre die Messung der Austauschspaltung der  $\Delta_2$ -Leitungsbänder.

---

<sup>11</sup>Prinzipiell ließe sich die transiente Gittertemperatur mit Raman-Streuung oder zeitaufgelöster Elektronenbeugung (TR-LEED) messen. Die Zeitauflösung aktueller Experimente reicht allerdings dafür noch nicht aus [Siv03].