

# Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der elementaren Streu- und Transportprozesse in diamagnetischen und ferromagnetischen Metallen mit Femtosekunden-zeitaufgelöster Photoemission. Die mit dem experimentellen Aufbau mögliche Messung der Photoemission mit einer Dynamik von 5 Größenordnungen in der Intensität bei einer Zeitauflösung von unter 100 fs und einer Energieauflösung von 50 meV setzt neue Maßstäbe und ermöglicht einen bislang unerreichten Grad der quantitativen Bestimmung der Elektronendynamik. Es folgt zunächst eine kurze Liste der wichtigsten Ergebnisse, die weiter unten im Detail vorgestellt werden.

Der Einfluss der Elektronen-Transports auf die Dynamik der Elektronenpopulation an der Oberfläche von Metallen wurde an Cu(111)/Si(111)-7×7-Filmen verschiedener Dicke untersucht. Quantitative Informationen über diesen Transport-Effekt sind wichtig, wenn 2PPE-Messungen von Elektronen-Lebensdauern mit *ab initio*-Rechnungen verglichen werden sollen, da letztere den Transport nicht berücksichtigen.

Der Einfluss von nicht-thermischen Elektronenverteilungen nach einer intensiven optischen Anregung einer Metalloberfläche auf die Dynamik der Energieumverteilung an das Gitter und in die Tiefe des Kristalls wurde mit zeitaufgelöster Photoemission an Ru(0001) und D<sub>2</sub>O/Ru(0001) untersucht. Die Erkenntnisse sind in eine Erweiterung des 2-Temperatur-Modells eingeflossen, die eine bessere quantitative Simulation ermöglicht. Dabei wurde gefunden, dass in Ruthenium der ballistische Elektronen-Transport in die Tiefe des Kristalls ein wichtiger Dissipationskanal der Anregungsenergie ist.

Die Dynamik der Magnetisierung eines Ferromagneten nach einer intensiven optischen Anregung wurde mit zeitaufgelöster Photoemission an Gd(0001)/W(110)-Filmen untersucht. Durch Analyse des Oberflächenzustands bezüglich seiner Linienbreite, Population und Austauschspaltung konnte ein elementarer Streuprozess identifiziert werden, der für den ultraschnellen (< 100 fs) Einbruch der Spin-Polarisation in diesen Gd-Filmen verantwortlich ist. Diese Untersuchung stellt somit einen wichtigen Schritt in Richtung einer mikroskopischen Beschreibung der Entmagnetisierungsdynamik von Metallen dar.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind im Detail die folgenden:

1. Der Transport optisch angeregter Elektronen äußert sich in einer Reduktion der Populations-Lebensdauer an der Oberfläche.

In dünnen Metallfilmen auf Isolatoren oder Halbleitern verhindert die Bandlücke den Transport von Elektronen in die Tiefe. Frühere Arbeiten mit 2PPE zeigten dabei

teilweise widersprüchliche Ergebnisse [Cao98, Aes00]. In dieser Arbeit wurde deshalb die Populationsdynamik optisch angeregter Elektronen in 6 bis 44 nm dünnen Cu(111)/Si(111)-7×7-Filmen und in einem Cu(111)-Einkristall untersucht. Es wurde dabei eine deutliche Verlängerung der Populations-Lebensdauer in optisch dünnen Kupfer-Filmen beobachtet. In Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen basierend auf der Boltzmann-Gleichung [Kno00] ist der Effekt für Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus am größten. So haben Elektronen bei einer Energie 0.2 eV über dem Fermi-Niveau in einem 6 nm dicken Kupfer-Film eine Populations-Lebensdauer von 440 fs, während im Cu(111)-Einkristall nur 340 fs gemessen werden.

Die Berücksichtigung des Transports als zusätzlichen Relaxationskanal zur Elektron-Elektron-Streuung führt zu einer effektiven Transport-bedingten Relaxationszeit von  $\tau_{\text{trans}} = 400 \pm 100$  fs im Energieintervall  $0.4 \text{ eV} \leq E - E_{\text{F}} < 1 \text{ eV}$ .

2. Das 2TM wurde dahingehend erweitert, dass es nicht-thermische Elektronenverteilungen und ballistischen Transport von Elektronen berücksichtigt, und damit eine quantitative Beschreibung einer typischen experimentellen Situation ermöglicht.

Bisherige Experimente mit zeitaufgelöster Photoemission [Fan92b] zeigen nicht-thermische Elektronenverteilungen bis zu 400 fs nach Anregung. In den Simulationsrechnungen wurde jedoch die Kopplung der nicht-thermischen Elektronen an das Gitter von den Autoren vernachlässigt, obwohl sie zu Beginn die gesamte Anregungsenergie tragen. 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.

Um die Rolle der nicht-thermischen Elektronen für die Energierelaxation an Metalloberflächen zu klären, wurden daher Messungen mit der zeitaufgelösten Photoemission an der 1 BL D<sub>2</sub>O/Ru(0001)-Oberfläche und der reinen Ru(0001)-Oberfläche im Regime hoher Anregungsdichten durchgeführt.

Die Photoelektronenspektren von Ru(0001) zeigen nicht-thermische Elektronenverteilungen bis zu 400 fs nach der optischen Anregung. Die Zahl der nicht-thermischen Elektronen nimmt dabei exponentiell ab mit Zeitkonstanten zwischen 140 fs und 111 fs, wobei die so definierte Thermalisierungs-Zeitkonstante mit steigender Pump-Fluenz abnimmt. Für Gadolinium konnten deutlich höhere Anregungsdichten realisiert und somit bestätigt werden, dass bei höherer Anregungsdichte die Thermalisierungszeit abnimmt (auf ca. 100 fs).

Ein Vergleich der Messungen mit dem 2TM auf der Basis von Elektronentemperaturen ist erst nach der vollständigen Thermalisierung sinnvoll. Bei Ru(0001) zeigt sich, dass der Temperaturanstieg nach 500 fs durch das 2TM um 90% überschätzt wird.

Die zeitaufgelöste Photoemission ermöglicht die Auswertung der Energiedichte im Elektronensystem durch Integration der Photoelektronenspektren. Die Energiedichte der Elektronen und Löcher ist besser geeignet, den Zustand des Elektronensystems

---

zu charakterisieren, da sie zu allen Zeiten wohldefiniert ist. Der Vergleich mit dem 2TM offenbart, dass in Ruthenium die Energie nach der optischen Anregung extrem schnell von der Oberfläche weg dissipiert wird – in einer Größenordnung, die durch das 2TM nicht erklärt werden kann.

Ein Ziel der Arbeit war somit, das 2TM dergestalt zu erweitern, dass es nicht-thermische Elektronen korrekt berücksichtigt. Es wurde bewusst darauf verzichtet, eine numerisch aufwändige Simulation im Rahmen der Boltzmann-Gleichung zu erstellen. Ansätze in dieser Richtung vernachlässigen üblicherweise die räumliche Ausdehnung, d. h. Transport-Effekte, und sind nur für Experimente mit dünnen Filmen geeignet.

Motiviert durch die besondere Form der Photoelektronenspektren bestand der konzeptionell einfachste Ansatz darin, das Wärmereservoir der Elektronen in zwei Bäder aufzuteilen, ein Bad für die „heißen“ optisch angeregten Elektronen und ein Bad für die thermalisierten Elektronen des Fermi-Sees und für beide Bäder unterschiedlich starke e-ph-Kopplung zuzulassen. Die beste Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wird erzielt, wenn die e-ph-Kopplung der nicht-thermischen Elektronen auf 20% reduziert wird. Diese verringerte e-ph-Kopplung wird dadurch erklärt, dass die Zahl der optisch angeregten Elektronen klein ist, verglichen mit einer thermischen Elektronenverteilung mit gleichem Energieinhalt und zusätzlich die nicht-thermischen Verteilungen aufgrund ihrer Form bei der Fermi-Energie die e-ph-Streuung unterdrücken. Dies wird bestätigt durch Simulationsrechnungen im Rahmen der Boltzmann-Gleichung [Ret02].

Die Messungen und Simulationsrechnungen für Gd(0001) im Regime noch höherer Anregungsdichten zeigen dagegen, dass dort das 2TM eine gute quantitative Beschreibung liefert. Der Grund dafür ist die vergleichsweise schnelle Thermalisierung im Elektronensystem, die den Einfluss einer nicht-thermischen Elektronenverteilung auf etwa die ersten 100 fs beschränkt. Wie erwartet liefert also das 2TM eine gute quantitative Beschreibung, sofern eine thermische Verteilung vorliegt, also für Anregungsdichten nahe 100%.

3. Ballistischer Elektronentransport ist an der Ru(0001)-Oberfläche ein wichtiger Dissipationskanal.

Ballistischer Transport in Metallen wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet [Juh93, Hoh97b], jedoch wurde der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung nicht berücksichtigt, so daß die Simulationsrechnungen nur den qualitativen Verlauf der Energiedynamik wiedergeben.

Basierend auf dieser Beobachtung wurde für die optisch angeregten Elektronen zusätzlich zum diffusiven Wärmetransport eine ballistische Komponente in das erweiterte 2TM aufgenommen. Der Großteil der effizienten Energiedissipation in Ru(0001) konnte durch den ballistischen Transport erklärt werden. Die Effizienz des ballistischen Transports ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei der geringen Messtemperatur von  $T = 120$  K die e-ph-Streuung stark unterdrückt ist.

Mit diesen zusätzlichen Mechanismen erlaubt das erweiterte 2TM eine quantitative Vorhersage der transienten Energiedichte sowie der transienten Temperatur

an der Metalloberfläche. Die Modellierung der nicht-thermischen Elektronenverteilung erfordert jedoch zusätzliches Wissen über die Absorptionswahrscheinlichkeit der Leitungsbandelektronen sowie über die Elektron-Elektron-Streuung, welche für die Thermalisierung im Elektronensystem verantwortlich ist. Diese zusätzlichen Informationen sind hinreichend, um das aus 4 Gleichungen bestehende Differentialgleichungssystem des erweiterten 2TM zu lösen. Basierend auf diesem Programm kann beispielsweise ein *Friction*-Modell [Bra95] implementiert werden, welches die Wechselwirkung nicht-thermischer Elektronen mit Adsorbat-Molekülen berücksichtigt.

4. Der Zusammenhang zwischen Spin-Polarisation und Austauschspaltung des Oberflächenzustands auf Gd(0001) auf der Femtosekunden-Zeitskala wurde untersucht und ein elementarer Streumechanismus, der zur Reduktion der Magnetisierung nach einer intensiven optischen Anregung führt, identifiziert.

Bislang war es unklar, ob in Ferromagneten der Einbruch der Austauschspaltung parallel zur Reduktion der Magnetisierung erfolgt. Messungen der Austauschspaltung in Nickel mit zeitaufgelöster Photoemission [Rhi03] zeigen eine Reduktion auf der Zeitskala von 300 fs, während mit zeitaufgelöster MOKE [Hoh97a] ein Einbruch der Spin-Polarisation innerhalb 100 fs berichtet wurde.

Um die offene Frage zu klären, wurden Messungen von 10 nm Gd(0001)/W(110)-Filmen mit zeitaufgelöster Photoemission unter vergleichbaren Bedingungen, wie die SHG-Messungen in [Mel03] durchgeführt. In beiden Fällen wird der austauschgespaltene Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche als „Sonde“ verwendet. Die SHG-Messungen zeigen, dass die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands innerhalb weniger als 100 fs nach optischer Anregung einbricht. Die Photoemissions-Messungen zeigen keinen solchen schnellen Einbruch der Austauschspaltung. Daraus folgt, dass in Gd die Austauschspaltung nicht der Magnetisierung folgt und das Spin-Mixing-Modell nicht nur im thermischen Gleichgewicht, sondern auch auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat.

Die Austauschspaltung des Oberflächenzustands folgt zudem nicht der Elektronentemperatur, wie für Nickel beobachtet worden ist [Hoh97a, Rhi03]. Vielmehr scheint sie eher der Gitter-Temperatur zu folgen. Da die Magnetisierung mit der Spin-Polarisation verknüpft ist [Iba02], folgt daraus dass die Austauschspaltung keine geeignete Größe ist, um die Magnetisierungsdynamik zu beurteilen.

Der schnelle Einbruch der Spin-Polarisation kann durch einen Elektron-Spin-Umklapp Streuprozess erklärt werden, der im Spin-Mixing-Modell quasi-elastisch möglich ist. Der Drehimpuls wird dabei durch Emission bzw. Absorption eines Magnons erhalten.

5. Der Anregungsmechanismus einer kohärenten Phonon-Magnon-Mode der Gd(0001)-Oberfläche wurde aufgeklärt.

Frühere Messungen mit SHG [Mel03] haben erstmalig einen kohärente Phonon-Magnon-Mode in einem Metall (Gd) beobachtet.

Die Messungen der Gd(0001)-Oberfläche mit der zeitaufgelösten Photoemission im Rahmen dieser Arbeit zeigen eine Oszillation in der der Bindungsenergie des be-

---

setzten Oberflächenzustands mit der selben Frequenz (3 THz) und einer Amplitude von 2.2 meV. Hierdurch wird die in [Mel03] geäußerte Vermutung bestätigt, dass es sich beim Anregungsmechanismus um den DECP-Mechanismus handelt, wobei die optischen Übergänge nahezu resonant über Oberflächenzustände der Gd(0001)-Oberfläche verlaufen. Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen [Kur02, Kur04] konnte sowohl die anfängliche Auslenkungsrichtung (Kompression) als auch die Amplitude der Phononenmode (ca. 0.4% der Gitterabstands bei einer Anregungsichte von 1 mJ/cm<sup>2</sup>) abgeschätzt werden.

Weitere interessante Fragen sind noch nicht geklärt. Für Gadolinium ist ein Vergleich der Austauschspaltung in Volumenzuständen mit der im Oberflächenzustand naheliegend. Dies sollte mit dem aktuellen experimentellen Aufbau möglich sein. Mit spinaufgelöster Photoemission könnte die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands und der Volumenzustände direkt gemessen werden. Mit dieser Information könnte man klären, ob das in Punkt 4 diskutierte Magnon im Leitungsband oder im 4f-System angeregt wird.

Auch andere Phasenübergänge als der von der ferromagnetischen in die paramagnetische Phase könnten mit der zeitaufgelösten Photoemission untersucht werden. Beispiele wären hier der Phasenübergang von der normal- in die supraleitende Phase und Metall-Isolator-Übergänge in Materialien mit Peierls-Instabilität.

Generell ist die zeitaufgelöste Photoemission eine sehr mächtige Methode, da sie die Messung von Energie und Impuls der Elektronen im Festkörper erlaubt. Zukünftige Lichtquellen mit Photonenenergien  $\gg 6$  eV eröffnen neue Möglichkeiten, beispielsweise element-spezifische Untersuchungen durch Spektroskopie der Rumpf-Niveaus oder Messungen, die einen größeren Bereich der Brillouin-Zone erfassen. Die Erzeugung höherer Harmonischer in Gaszellen [Sch99] und die Erzeugung von Röntgenpulsen in Freie-Elektronen-Lasern [Ayv02] sind vielversprechende Möglichkeiten zur Erzeugung hoher Photonenenergien. Eine Herausforderung wird hier die Bewältigung der Raumladungsprobleme, verursacht durch die vielen photoemittierten Elektronen, sein (Abschn. 1.5.7).

