

**Elektronen- und Magnetisierungsdynamik
in Metallen
untersucht mit zeitaufgelöster
Photoemission**

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Martin Julius Lisowski

Oktober 2005

Eine elektronische Version dieser Arbeit (PDF) ist ab Oktober 2005 auf dem Dissertationsserver der Freien Universität Berlin (<http://www.diss.fu-berlin.de>) verfügbar.

email: mlisowsk@gmx.net

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Wolf in der Zeit von Januar 2001 bis Oktober 2005 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin.

Berlin, im Oktober 2005

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf

Zweitgutachter: Prof. Dr. Paul Fumagalli

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Abkürzungsverzeichnis	ix
Einleitung	1
1 Grundlagen	9
1.1 Absorption von Licht in Metallen	9
1.1.1 Optische Eindringtiefe	10
1.1.2 Thermalisierung	10
1.2 Elementare Streuprozesse in Festkörpern	12
1.2.1 Elektron-Elektron-Streuung	12
1.2.2 Elektron-Phonon-Streuung	13
1.2.3 Elektron-Magnon-Streuung	14
1.3 Ferromagnetismus	15
1.3.1 Das Stoner-Modell	17
1.3.2 Das Spin-Mixing-Modell	18
1.4 Das Zwei-Temperatur-Modell	19
1.4.1 Wärmetransport	22
1.4.2 Elektron-Phonon-Kopplung	23
1.5 Photoelektronen-Spektroskopie	25
1.5.1 Impulserhaltung	27
1.5.2 Linienbreite	27
1.5.3 Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission	28
1.5.4 Das Ein-Stufen-Modell der Photoemission	29
1.5.5 Vielteilchen-Effekte	30
1.5.6 Zeitaufgelöste Photoemission	31
1.5.7 Der Raumladungseffekt	31
1.5.8 Zwei-Photonen-Photoemission	32
1.5.9 Beschreibung der Zwei-Photonen-Photoemission	34
2 Experimenteller Aufbau	37
2.1 UHV-Kammer	37
2.1.1 Der Probenhalter	40
2.2 Elektronik zur Datenaufnahme	43
2.3 Das Elektronen-Flugzeitspektrometer	44

2.3.1	Messung der Flugzeit	45
2.3.2	Impulsantwort	46
2.3.3	Energiemessung	47
2.3.4	Energieauflösung	48
2.3.5	Winkelauflösung und Transmissionsfunktion	49
2.3.6	Flugzeitmessung mit dem TAC	50
2.4	Verstärktes Femtosekunden-Lasersystem	51
2.4.1	Oszillator	52
2.4.2	Regenerativer Verstärker	54
2.4.3	Optisch Parametrische Verstärker	55
2.4.4	Frequenzvervierfachung	55
2.4.5	Optische Verzögerungsstrecke	56
2.4.6	Optische Spektrometer	56
2.4.7	Einkopplung in die Vakuum-Kammer	56
2.4.8	Strahlprofilanalyse	57
2.5	Allgemeine Gesichtspunkte	58
2.6	Messablauf	59
2.7	Datenanalyse	60
2.7.1	Untergrundabzug	63
2.7.2	Bestimmung der Energiedichte	64
3	Elektronendynamik in dünnen Cu(111)/Si(111)-7×7 Schichten	67
3.1	Stand der Forschung	68
3.2	Präparation der Kupfer-Filme	70
3.3	Ergebnisse	71
3.4	Diskussion	73
4	Elektronendynamik und Transport-Prozesse in Volumenmetallen	77
4.1	Stand der Forschung	78
4.2	Präparation von Ruthenium	80
4.2.1	Präparation der Ru(0001)-Oberfläche	80
4.2.2	Präparation der 1 BL D ₂ O/Ru(0001)-Oberfläche	81
4.3	Elektronendynamik in Ru(0001)	81
4.3.1	Modellierung der Photoelektronen-Spektren	84
4.3.2	Dynamik der Elektronen und Löcher	86
4.3.3	Thermalisierung im Elektronensystem	88
4.3.4	Transient der elektronischen Überschussenergie	89
4.3.5	Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell	90
4.4	Das erweiterte 2-Temperatur-Modell	92
4.4.1	Thermalisierung und Sekundärelektronen	95
4.4.2	Numerische Details, Energieerhaltung	96
4.4.3	Ballistischer Elektronen-Transport	97
4.5	Diskussion	98
4.6	Elektronendynamik im Gd-Leitungsband	103
4.6.1	Ergebnisse	104

4.6.2	Diskussion	108
5	Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Gd(0001)/W(110)	109
5.1	Elektronische Struktur von Gadolinium	109
5.1.1	Der Oberflächenzustand auf Gd(0001)	111
5.2	Präparation der Gadolinium-Filme	114
5.3	Elektronendynamik in einem optisch dünnen Gd-Film	117
5.3.1	Transiente Energie im Elektronensystem	118
5.3.2	Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell	120
5.4	Magnetisierungsdynamik	122
5.4.1	Einführung und Stand der Forschung	122
5.4.2	Ergebnisse	124
5.4.3	Besetzung und Linienbreite des Oberflächenzustandes	129
5.4.4	Austauschspaltung des Oberflächenzustandes	132
5.4.5	Spin-Polarisation des Oberflächenzustandes	133
5.4.6	Diskussion	135
5.5	Kohärente Dynamik	139
5.5.1	Ergebnisse	140
5.5.2	Diskussion	142
	Zusammenfassung	147
	Geräteliste	153
A	Elektron-Phonon-Kopplung	157
B	Elektronendynamik der D₂O/Ru(0001)-Oberfläche	161
C	RKKY-Wechselwirkung	163
C.1	Erhaltungssätze	163
D	Wechselwirkung eines intensiven Laser-Strahls mit Photoelektronen im Vakuum	165
D.1	Mechanismus	166
D.1.1	Bewegung eines freien Elektrons unter dem Einfluss zweier schnell oszillierender Lichtwellen	167
D.1.2	Berechnung der Driftbewegung im Feld zweier Lichtwellen	168
D.1.3	Pulse und Reflektion	171
D.1.4	Energiemodulation eines photoemittierten Elektrons	173
	Literaturverzeichnis	175
	Eigene Publikationen	193
	Kurzfassung	195
	Akademischer Lebenslauf	199

Abbildungsverzeichnis

1.1	Absorption eines Photons	9
1.2	Elektronen-Thermalisierung	11
1.3	Elektron-Elektron-Streuung	12
1.4	Schema der Austauschspaltung im Stoner-Modell	17
1.5	Temperatur-Abhängigkeit der Austauschspaltung	18
1.6	Schema des Spin-Mixing-Modells	19
1.7	Zwei-Temperatur-Modell	20
1.8	Wärmekapazität von Ruthenium und Gadolinium	22
1.9	Energieschema für Photoemission	26
1.10	Schema zeitaufgelöste Photoemission	31
1.11	Schema 2-Photonen-Photoemission	33
1.12	Anregungsmechanismen in der 2PPE	33
2.1	Ultrahochvakuum-Kammer	38
2.2	Probenhalter	40
2.3	Probenträger	41
2.4	Elektronik für Datenaufnahme	43
2.5	Elektronen-Flugzeitspektrometer	44
2.6	Flugzeitspektrometer, Eichung der Zeitskala	46
2.7	Impulsantwort des Flugzeitspektrometers, Vergleich P7887 und TAC	47
2.8	Transmissionsfunktion des Flugzeitspektrometers	49
2.9	Schema des Femtosekunden-Laser-Systems	52
2.10	Schema des fs-Oszillators	53
2.11	Spektren der Laser-Pulse von Oszillator und Verstärker	54
2.12	Schema des regenerativen Verstärkers	54
2.13	Einkopplung der Laser-Strahlen in die UHV-Kammer	56
2.14	Analyse der Laser-Strahlprofile am Ort der Probe	57
2.15	Datenanalyse zeitaufgelöste Photoemission	62
2.16	Untergrundabzug Photoemission	63
3.1	Schema optische Anregung der Cu/Si-Filme	67
3.2	LEED-Bilder Cu(111)/Si(111)-7×7 und Si(111)-7×7	70
3.3	Cu(111)/Si(111): 2PPE-Spektren	71
3.4	Cu(111)/Si(111): Kreuzkorrelationskurven	72
3.5	Cu(111)/Si(111): Elektronenpopulations-Zerfallszeiten	74

4.1	Energieschema optische Anregung Adsorbat/Metalloberfläche	77
4.2	Bandstruktur von Ruthenium	79
4.3	Photoemissionsspektren von Ru(0001)und D ₂ O/Ru(0001)	82
4.4	Zeitaufgelöste Photoemission von Ru(0001)und D ₂ O/Ru(0001)	83
4.5	Elektronen-Verteilungsfunktion im Nichtgleichgewicht	85
4.6	Pump-induzierte Änderung der Elektronenverteilung	86
4.7	Elektronen- und Löcherzahl nach optischer Anregung	87
4.8	transiente Elektronenzahl nach optischer Anregung	88
4.9	transiente Energiedichte im Elektronensystem	90
4.10	transiente Elektronen-/Gittertemperatur, 2TM	91
4.11	Schema des erweiterten 2-Temperatur-Modells	93
4.12	Erweitertes 2TM: Anteil der opt. angeregten Elektronen $r(t)$	94
4.13	Erweitertes 2TM: numerischer Datensatz	96
4.14	Erweitertes 2TM: Energiebilanz	97
4.15	Erweitertes 2TM: Implementierung ballistischer Transport	98
4.16	Erweitertes 2TM: Energiedichte im Elektronensystem, Variation der Simu- lationsparameter	99
4.17	transiente Energie im Elektronensystem, erw. 2TM	100
4.18	Photoelektronen-Spektren aus dem erw. 2TM	101
4.19	Übersicht zeitaufgel. Photoemission in 50 nm Gd(0001)/W(110)	104
4.20	Thermalisierung in Gd, $r(t)$	105
4.21	Transiente Energie und Temperatur im Elektronensystem von Gd	106
5.1	Gd: Energieschema des Elektronensystems	110
5.2	Bandstruktur der Gd(0001)-Oberfläche	110
5.3	Gd(0001): Photoemissionsspektrum	111
5.4	Temperaturabh. Bindungsenergie des Oberflächenzustands von Gd(0001) . .	112
5.5	Dispersion des Oberflächenzustands von Gd(0001)	113
5.6	Auger-Elektronen-Spektrum des Wolfram-Substrats	115
5.7	LEED-Bild des Wolfram(110)-Substrats	115
5.8	LEED-Bild eines Gd(0001)/W(110)-Films	116
5.9	Übersicht zeitaufgel. Photoemission, 10 nm Gd(0001)/W(110)	117
5.10	zeitaufgel. Photoemission Gd, $F_{\text{abs}} = 0.25 \text{ mJ/cm}^2$	119
5.11	Transiente Energiedichte im Elektronensystem von Gd	119
5.12	Absorptionsprofil für Pumpstrahlung im Gd-Film	120
5.13	Transiente Temperatur im Gd-Film	121
5.14	zeitaufgel. Photoemission, Oberflächenzustand von Gd(0001)	124
5.15	Transiente Energiedichte im Elektronensystem von Gd	125
5.16	Anpassung von Photoelektronenspektren	126
5.17	Normierte Photoelektronenspektren mit Oberflächenzustand	128
5.18	Transiente Besetzungszahl des Oberflächenzustands von Gd(0001)	129
5.19	Transiente Linienbreite des Oberflächenzustands von Gd(0001)	130
5.20	Transiente energetische Lage und Austauschspaltung des Oberflächen- zustands von Gd(0001)	132
5.21	Energiediagramm von Gd(0001) und SHG-Messprinzip	134

5.22	Magnetischer Beitrag des SHG-Signals auf Gd(0001)	134
5.23	Schema für Spin-Umklapp-Streuung in Gd(0001)	136
5.24	Transiente Bindungsenergie des Oberflächenzustands, kohärentes Phonon .	141
5.25	Phononen- und Magnonen-Dispersionskurve von Gd(0001)	142
5.26	Schematisches Potentialdiagramm für versetzende Anregung (DECP)	143
5.27	Änderung der Oberflächenzustands-Bindungsenergie in Gd(0001) nach LDA	144
B.1	1 BL D ₂ O/Ru(0001): 2PPE-Spektren Übersicht	162
D.1	Grauwertdarstellung der Photoelektronenausbeute-Änderung in Gd(0001) .	166
D.2	Kreuzkorrelationskurven für Gd(0001)	167
D.3	Photoelektronenspektren von Gd(0001) und Oszillationsfrequenzen	168
D.4	Schema des Modulationsmechanismus der Photoelektronen	169
D.5	Koordinatensystem	170
D.6	Oszillation der Energieposition des Oberflächenzustands in Gd(0001)	174

Abkürzungsverzeichnis

2PPE	2-Photonen-Photoemission (Abschn. 1.5.8)
2TM	Zwei-Temperatur-Modell (Abschn. 1.4)
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
BBO	β -BaB ₂ O ₄ , Abschn. 2.4.3
BL	Bilage (s. Fussnote auf S. 82)
DECP	Displacive Excitation of Coherent Phonons [Che91, Zei92, Lob01], Abschn. 5.5.2
DOS	Density-Of-States (engl. Zustandsdichte)
e2TM	erweitertes Zwei-Temperatur-Modell (Abschn. 4.4)
e-e	Elektron-Elektron
e-m	Elektron-Magnon
e-ph	Elektron-Phonon
FWHM	Full-Width-Half-Maximum (engl. Halbwertsbreite)
GMR	Giant Magneto-Resistance [Pri98]
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR-OPA	OPA für infrarote Pulse (Abschn. 2.4.3)
LEED	Low-Energy-Electron-Diffraction (Elektronenbeugung bei $E < 1$ keV)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCP	Micro-Channel-Plates (Mikrokanal-Platten), Abschn. 2.3
OPA	Optisch-Parametrischer Verstärker (Abschn. 2.4.3)
PES	Photo-Elektronen-Spektroskopie (Abschn. 1.5)
SHG	Second-Harmonic-Generation (Frequenzverdopplung), Abschn. 5.4.5
STS	Scanning-Tunneling Spectroscopy (Rastertunnelspektroskopie)
TDS	Thermische-Desorptions-Spektroskopie
TAC	Time-to-Amplitude Converter, Abschn. 2.3.6
TOF	Time-Of-Flight (engl. Flugzeit), auch Flugzeitspektrometer (Abschn. 2.3)
TR-PES	zeitaufgelöste Photoemission (Abschn. 1.5.6)
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
VIS-OPA	OPA für sichtbare Pulse (Abschn. 2.4.3)

Einleitung

Die elementaren Streuprozesse in Festkörpern, z. B. Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon- und Elektron-Magnon-Streuung, sind der Schlüssel zum mikroskopischen Verständnis fundamentaler Festkörpereigenschaften wie z. B. der elektrischen Leitfähigkeit oder der Antwort auf optische Anregung. Bereits die erste mikroskopische Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit durch Drude [Dru00] bediente sich Streuereignissen zwischen Elektronen und Phononen bzw. Defekten auf der Femtosekunden-Zeitskala ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), um den endlichen Wert der Leitfähigkeit von Metallen zu erklären. Mit dem Vordringen der Schaltzeiten elektronischer Bauteile in die Pikosekunden-Zeitskala wird die Bedeutung der einzelnen Streuereignisse und damit ihr Verständnis immer wichtiger. Ein Beispiel hierfür sind die GMR-Leseköpfe moderner Festplatten, die die spinabhängige Streuung von Elektronen in einer magnetischen Schichtstruktur ausnutzen [Pri98]. Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung solcher Streuprozesse in Metallen nach einer optischen Anregung, die Identifikation der wichtigen dominierenden zugrundeliegenden Mechanismen und der Zeitskalen auf denen sie ablaufen.

Im Quasi-Gleichgewicht existieren bereits umfangreiche Untersuchungen [Kav84], beispielsweise zum Ladungsträgertransport. Das Vordringen der zeitaufgelösten Laser-Spektroskopie auf die Piko- und Femtosekunden-Zeitskala hat es ermöglicht, diese Vorgänge auch in der Zeitdomäne detailliert zu untersuchen, wobei aufgrund ihrer geringeren Ladungsträgerdichte und damit langsameren Dynamik zunächst die Halbleiter untersucht worden sind [Sha99].

Diese Arbeit konzentriert sich auf Metalle, wobei als Modellsysteme zum einen Kupfer-Filme auf Silizium wegen der einfachen Bandstruktur von Kupfer und zum anderen Ruthenium wegen seiner Bedeutung im Bereich der Femto-Chemie bzw. photoinduzierten Katalyse ausgewählt wurden. Stellvertretend für die ferromagnetischen Metalle wurde Gadolinium untersucht, da es *das* Modellsystem für Ferromagneten mit lokalisierten magnetischen Momenten (Heisenberg-Ferromagnete) darstellt [Nol95].

Bei Experimenten in der Zeitdomäne bedient man sich der sog. Anregungs-Abfrage-Technik¹: Ein erster Laserpuls, der Anregungs- oder Pump-Puls, löst den zu untersuchenden Prozess aus, der mit einem zweiten zeitverzögerten Puls abgefragt, d. h. untersucht, wird. Indem man viele solcher Einzelexperimente mit jeweils verschiedener Verzögerungszeit durchführt, erhält man eine Reihe von „Schnappschüssen“ und kann im Nachhinein den Zeitverlauf des Prozesses nach seiner Auslösung durch den Pump-Puls rekonstruieren. In einigen Fällen, beispielsweise in der photoinduzierten Oberflächenchemie und der Laser-

¹ auch Pump-Probe-Technik

Materialbearbeitung stellt der Pump-Puls auch Teil der „Anwendung“ dar. Der Nachweis mit dem Abfrage- oder Probe-Puls kann mit linearen optischen Methoden erfolgen, z. B. Reflektivitätsänderung ($\Delta R/R$) [Bro87, Hoh00], magneto-optischer Kerr-Effekt (MOKE) [Bea96, Koo00] oder mit nichtlinearen optischen Methoden, z. B. Frequenzverdopplung (SHG) [Mat99] und Summenfrequenzmischung (SFG) [Du93, Hes00c]. Mit der 2-Photonen-Photoemission (2PPE) [Pet97] misst man Energie und Impuls der photoemittierten Elektronen und kann so direkt die Elektronendynamik zeit- und energieaufgelöst verfolgen. Im Gegensatz zu rein optischen Methoden, die nur Zugang zur Energie-*Differenz* der beteiligten Zustände ermöglichen, kann mit der 2PPE bzw. der zeitaufgelösten Photoelektronen-Spektroskopie (TR-PES) die Lage der beteiligten Zustände relativ zum Fermi-Niveau bestimmt werden.

Diamagnetische Systeme

Nach der optischen Anregung eines Festkörpers liegt zunächst eine nicht-thermische Elektronenverteilung vor [Fan92a]. In Metallen wird die Dynamik der optisch angeregten Elektronen von der großen Dichte der Leitungsbandelektronen bestimmt, die einerseits zu einer Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkung und andererseits zu einem großen Phasenraum für Streuprozesse führt [Ech00].

Die wichtigen Streuprozesse in diamagnetischen Metallen sind die Elektron-Elektron- (e-e), die Elektron-Phonon- (e-ph) und die Elektron-Defekt-Streuung. Die e-e-Streuung bewirkt eine Energieumverteilung innerhalb des Elektronensystems und führt so zur Ausbildung einer thermischen Elektronenverteilung (Thermalisierung). Die e-ph-Streuung ermöglicht einen Energieaustausch zwischen Elektronensystem und Gitter und kühlt somit das nach einer optischen Anregung heiße Elektronengas. Zudem limitiert die e-ph-Streuung den Wärme- und Ladungstransport.

Bei den experimentellen und theoretischen Untersuchungen unterscheidet man üblicherweise zwischen zwei Bereichen der Anregungsdichte. Bei geringen Anregungsdichten im Bereich von 10^{-4} angeregten Elektronen/Atom streuen die angeregten Elektronen, deren Energie deutlich größer als $k_B T$ ist, primär mit den nicht angeregten und damit „kalten“ Elektronen des Fermi-Sees. Die Streuraten können dann durch die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten beschrieben werden [Pin66, Ech00]. Experimente und theoretische Vorhersagen werden in den Übersichtsartikeln von Petek und Ogawa [Pet97] und Echenique *et al.* [Ech00, Ech04] behandelt.

Der zweite Bereich sind Anregungsdichten oberhalb 10^{-3} Elektronen/Atom, wobei die Anregung reversibel bleiben soll, also deutlich unterhalb des Bereichs des Aufschmelzens und der Ablation. In diesem Regime führt nach optischer Anregung die e-e-Streuung zu einer Thermalisierung des Elektronengases. Da die Wärmekapazität des Elektronensystems ein bis zwei Größenordnungen kleiner als die des Gitters ist, erreicht die Elektronentemperatur Werte von über 1000 K, während das Gitter vergleichsweise kalt bleibt. Gleichzeitig führt die e-ph-Kopplung zu einem Energietransfer vom Elektronensystem an das Gitter. Das Konzept einer verschiedenen Elektronen- und Gittertemperatur bildet den Kern des sog.

Zwei-Temperatur-Modells (2TM) [Ani74, Kag57], welches üblicherweise verwendet wird, um die Prozesse bei der Laser-Materialbearbeitung zu simulieren (s. Kap. 1).

Die endliche Eindringtiefe einer Lichtwelle in ein Metall führt zu einer räumlich inhomogenen Anregung des Elektronensystems nahe der Oberfläche mit einem exponentiellen Abfall der Anregungsdichte mit zunehmender Tiefe. Dieser Gradient in der Anregungsdichte führt zu einer Netto-Bewegung von Elektronen und Löchern in die Tiefe des Metalls, wobei man zwischen *ballistischer* Bewegung [Bro87], d. h. ohne richtungsändernden Streuvorgang, und diffuser Bewegung, also mit häufigen Streuvorgängen, unterscheidet. Diese beiden Effekte, zusammenfassend als *Transport* bezeichnet, beeinflussen die an der Oberfläche beobachtete Relaxation der Anregungsenergie bzw. die Populations-Lebensdauer der Elektronen. Sie können durch homogene Anregung vermieden werden, was man z. B. durch Verwendung von dünnen Filmen auf Isolatorsubstraten oder durch adsorbierte Nanopartikel erreichen kann.

Ein optischer Puls kann in Festkörpern auch kohärente Gitter-Schwingungen anregen. Solche kohärente Phononen wurden bislang in Halbleitern, Halbmetallen und Hochtemperatur-Supraleitern mit zeitaufgelösten optischen Methoden beobachtet [Cho90, Che91, Gar96, Has96, Cha97, Has00, Lob01, Has03]. Als Anregungsmechanismen werden üblicherweise *displacive excitation* (DECP) [Che91, Lob01] oder nichtresonante Raman-Streuung [Gar96] in Betracht gezogen. Beide lassen sich experimentell anhand der Phase der Schwingung zu Beginn unterscheiden.

Die diskutierten Phänomene sind Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit. Die zentralen Fragestellungen sind im einzelnen:

- Welchen Einfluss hat der Transport auf die an der Oberfläche beobachtete Populations-Lebensdauer von angeregten Elektronen?

Experimentell wird diese Frage üblicherweise angegangen, indem man die Lebensdauer für verschieden dicke Filme mit 2PPE untersucht. Für Filme die dünner als die optische Eindringtiefe sind, erwartet man eine nahezu homogene Anregung und somit keinen Beitrag des Transports zur Lebensdauer. Umgekehrt erwartet man für sehr dicke Filme bzw. Einkristalle eine stark inhomogene Anregung und damit einen maximalen Transport-Effekt.

Frühere Arbeiten, die sich mit dem Einfluss des Transports auf die Lebensdauer beschäftigt haben [Cao98, Kno98, Aes00], kamen bezüglich einer Abhängigkeit der Lebensdauer von der Filmdicke zu widersprüchlichen Ergebnissen. Daher wurde durch Messung der Populations-Lebensdauer unbesetzter Elektronenzustände an verschieden dicken Kupfer-Filmen auf Silizium untersucht (Kapitel 3). Die Bandlücke des Silizium-Substrats verhindert dabei, dass die optisch angeregten Elektronen in die Tiefe entweichen können. Die vorliegende Arbeit zeigt eine solche Abhängigkeit, die im Bereich theoretischer Vorhersagen [Kno01] liegt und daher als Transport-Effekt interpretiert wird.

- Welchen Einfluss hat die nicht-thermische Elektronenverteilung, die nach einer optischen Anregung vorliegt, auf die Energieumverteilung in die verschiedenen Freiheits-

grade eines Metalls? Von Bedeutung ist dabei einerseits die räumliche Umverteilung durch Wärmeleitung und andererseits der Energietransfer an das Gitter.

Arbeiten mit zeitaufgelöster optischer Spektroskopie [Sch87, Gro95, Sun94, Hoh00] und mit zeitaufgelöster Photoemission [Fan92a, Fan92b, Mer02] 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. 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 Elektron-Phonon-Kopplung bestätigt.

Die verringerte Elektron-Phonon-Kopplung eines nicht-thermischen Elektronengases wird in dieser Arbeit durch die Kombination von Experimenten in zeitaufgelöster Photoemission an einem Ruthenium-Einkristall und Simulationsrechnungen mit dem 2TM bestätigt (Kap. 4). Hierzu war es notwendig das 2TM so zu erweitern, dass nicht-thermische Elektronenverteilungen berücksichtigt werden.

Vom experimentellen Standpunkt her ist es essentiell, dass die gesamte Elektronenverteilung bis unterhalb des Fermi-Niveaus gemessen wird, was nur an wenigen Experimenten weltweit möglich ist (vgl. Diskussion in Abschn. 2.5). Die Arbeit von Merschdorf *et al.* [Mer02] verfolgt einen ähnlichen Ansatz für Silber-Nanopartikel auf Graphit, allerdings wurde für dieses komplexe System kein quantitatives Modell aufgestellt. Die meisten der zitierten Arbeiten haben sich zudem auf Edelmetalle oder dünne Filme beschränkt, was zwar die Interpretation deutlich vereinfacht, aber wegen der hohen Reflektivität der Edelmetalle experimentell schwieriger ist.

- Welche Bedeutung hat der ballistische Elektronentransport für die Energiedissipation an der Oberfläche von Metallen nach einer optischen Anregung?

Ballistischer Transport in Metallen wurde von [Juh93] und [Hoh97b] in Gold-Filmen beobachtet. In beiden Arbeiten wird jedoch der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung nicht berücksichtigt und zudem wird in [Hoh97b] die ballistische Umverteilung lediglich durch eine effektive vergrößerte optische Eindringtiefe modelliert.

In dieser Arbeit konnte ballistischer Transport experimentell in Ruthenium beobachtet und durch Vergleich mit Simulationsrechnungen identifiziert werden. Für die Rechnungen wurde dazu das 2TM um einen ballistischen Transportkanal für nicht-thermische Elektronen erweitert. Es stellt sich heraus, dass ein signifikanter Teil der Anregungsenergie durch ballistischen Transport von der Oberfläche entfernt wird und dass eine quantitative Vorhersage sowohl der Anregungsenergie als auch der Elektronen- und Gittertemperatur nur bei Berücksichtigung dieses Transportkanals möglich ist.

Ferromagnetische Systeme

Ferromagnetische Materialien gewinnen aufgrund ihres zusätzlichen Freiheitsgrades, der Magnetisierung bzw. des Elektronen-Spins, zunehmend an technologischer Bedeutung. Zwei große Anwendungsgebiete sind nicht-flüchtige Massenspeicher [Pri98] und Spin-basierte Elektronik, sog. Spintronik [Wol01b]. In beiden Fällen ist eine möglichst schnelle Manipulation der Spins erwünscht – aus diesem Grund ist die Untersuchung der elementaren Streuprozesse in magnetischen Materialien von großer Bedeutung. Der Elektronen-Spin als zusätzlicher Freiheitsgrad impliziert die Existenz von neuen Quasiteilchen (Anregungen) des Materials: die Stoner-Anregung als Einteilchenanregung und Spin-Wellen (Magnonen) als kollektive Anregung [Iba02]. Entsprechend wächst auch die Zahl der möglichen Streuprozesse. Gadolinium, ein Lanthanid-Metall, ist als Modellsystem besonders interessant, da es einen nahezu idealen Heisenberg-Ferromagneten mit lokalisierten Spins darstellt [Nol95].

In Ferromagneten ist die Bandstruktur in einen Minoritäts- und einen Majoritäts-Teil aufgespalten. Eine Änderung der Magnetisierung, z. B. als Funktion der Temperatur, hat eine Änderung der Bandstruktur des Materials zur Folge. Mit der Photoelektronenspektroskopie kann somit indirekt auf die Magnetisierung geschlossen werden. Es existieren zwei wichtige Modelle, die Magnetisierung und Bandstruktur miteinander verknüpfen: Das *Stoner-Modell* [Iba02] gilt für delokalisierte Elektronen bzw. Spins und sagt im ferromagnetischen Zustand eine endliche sog. Stoner-Aufspaltung zwischen Minoritäts- und Majoritäts-Bändern voraus. Diese Stoner- oder Austausch-Aufspaltung hat bei $T = 0$ K ihren materialabhängigen maximalen Wert und sinkt monoton mit zunehmender Temperatur bis sie bei der Curie-Temperatur verschwindet. Das sog. *Spin-Mixing-Modell* gilt für lokalisierte Spins. Im Extremfall des reinen Spin-Mixings hat die Aufspaltung der Bänder einen von der Temperatur unabhängigen Wert. Die Spin-Polarisation sinkt allerdings mit zunehmender Temperatur und verschwindet ebenfalls bei der Curie-Temperatur.

Eine Zusammenfassung des aktuellen Forschungsstandes zeitaufgelöster Experimente an magnetischen Materialien findet sich in den Übersichtsartikeln von Koopmans [Koo03] und Zhang *et al.* [Zha02]. Das typische Experiment besteht in einer Anregung einer magnetisierten Probe mit einem optischen Pump-Puls und der Beobachtung des Einbruchs der Magnetisierung mit einer optischen Methode oder mit Photoelektronenspektroskopie. Aus der Zeitskala und dem Verlauf des Einbruchs der Magnetisierung kann man Rückschlüsse auf die elementaren Streuprozesse in der Probe ziehen.

In dieser Arbeit wird mit zeitaufgelöster Photoemission der austauschaufgespaltene Oberflächenzustand von Gd(0001) untersucht. Für diesen Zustand, ebenso wie für die Volumenzustände, wurde gezeigt, dass er dem Spin-Mixing-Modell gehorcht [Bod98, Get98, Mai02] und sowohl eine temperaturabhängige Spin-Polarisation als auch Austauschaufspaltung zeigt (letzte bleibt jedoch mit 0.4 eV bei T_C endlich). Es ist interessant die zeitliche Entwicklung dieser beiden Größen nach einer intensiven optischen Anregung zu beobachten, da man daraus Rückschlüsse über die ablaufenden elementaren Streuprozesse ziehen kann.

Die Fragen, welche in dieser Arbeit beantwortet werden, sind:

- Auf welcher Zeitskala brechen Spin-Polarisation und Austauschaufspaltung nach einer intensiven optischen Anregung ein und welche Streuprozesse sind dafür verantwortlich?

Hierzu wurde die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands von 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Filmen mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Zum Vergleich wurden zeitaufgelöste SHG-Messungen der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands herangezogen [Mel03]. Die Messungen zeigen die interessante Tatsache, dass Spin-Polarisation und Austauschaufspaltung nicht auf der gleichen Zeitskala einbrechen. Während die Spin-Polarisation nahezu instantan (< 100 fs) einbricht, ändert sich die Austauschaufspaltung kaum. Somit steht fest, dass das Spin-Mixing-Modell auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat. Als verantwortlicher Streuprozess wird die Elektron-Magnon-Streuung identifiziert.

- Folgt die Austauschaufspaltung der Elektronentemperatur, wie in [Hoh97a, Rhi03] für den Bandferromagneten Nickel beobachtet?

Die zuvor erwähnten Messungen mit der zeitaufgelösten Photoemission erlauben über die Analyse der Fermi-Kante auch einen Zugriff auf die transiente Elektronentemperatur. Hier zeigen die Messungen, dass die Austauschaufspaltung in Gd eindeutig nicht der Elektronentemperatur folgt, sondern langsamer variiert.

- Gadolinium ist das erste Metall, in dem die Anregung einer kohärenten Phonon-Mode durch einen optischen Puls beobachtet wurde [Mel03]. Weil die dort verwendete experimentelle Technik (SHG) eine rein optische Methode ist, konnten über die am Anregungsmechanismus beteiligten optischen Übergänge nur Vermutungen angestellt werden.

Messungen mit der zeitaufgelösten Photoemission im Rahmen dieser Arbeit bestätigen, dass es sich um den DECP-Mechanismus handelt, wobei die optischen Übergänge nahezu resonant über Oberflächenzustände von Gd(0001) verlaufen. Hierzu wurde die Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit der zeitaufgelösten Photoemission analysiert. Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen [Kur02, Kur04] konnte sowohl die anfängliche Auslenkungsrichtung (Kompression) als auch die Amplitude der Phononenmode bestimmt werden.

In dieser Arbeit konnte das bereits sehr erfolgreiche 2TM einen Schritt weiter entwickelt werden. Die Berücksichtigung von nicht-thermischen Elektronenverteilungen und ballistischem Transport ermöglicht die Simulation von Laser-Material-Wechselwirkungen im mittleren Anregungsbereich um 1 mJ/cm^2 . Für die Laser-induzierte Entmagnetisierung von ferromagnetischem Gadolinium konnte die lange diskutierte Frage nach einem verantwortlichen Elementarprozess beantwortet werden.

Gliederung

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im ersten Kapitel werden die grundlegenden Streumechanismen besprochen und das 2TM vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer Einführung

in die Photoemission. Im zweiten Kapitel wird der experimentelle Aufbau und die Mess- und Auswerteprozedur besprochen. Kapitel 3 behandelt die Auswirkung des Transports auf die Lebensdauer in optisch dünnen Kupfer-Filmen auf Silizium. Die Ergebnisse zur Elektronendynamik in Ruthenium und Gadolinium werden in Kapitel 4 zusammen mit dem erweiterten 2TM vorgestellt. Das Kapitel 5 enthält schließlich die Ergebnisse zur Magnetisierungsdynamik und zu den kohärenten Phononen in Gadolinium. Einige interessante Aspekte, die aber zum Verständnis nicht zwingend erforderlich sind, finden sich im Anhang. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf Entwicklungsmöglichkeiten.

1 Grundlagen

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

1.1 Absorption von Licht in Metallen

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

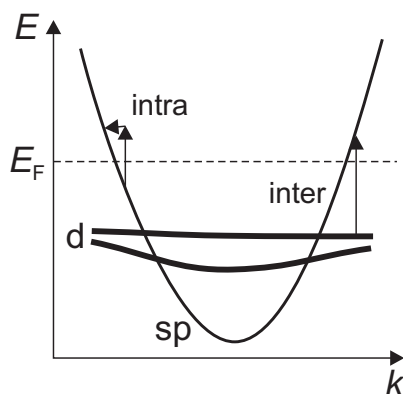


Abbildung 1.1: Absorption eines Photons in einem Metall mit sp- und d-Bändern (z. B. Cu). Direkte (interband-) Absorption erfolgt von einem Band in ein zweites, sofern die Photonenenergie ausreicht, um vom d-Band über das Fermi-Niveau zu kommen. Indirekte (intraband-) Übergänge sind auch bei kleineren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

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

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

1.1.1 Optische Eindringtiefe

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

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

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

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

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

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

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

1.1.2 Thermalisierung

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

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

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

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

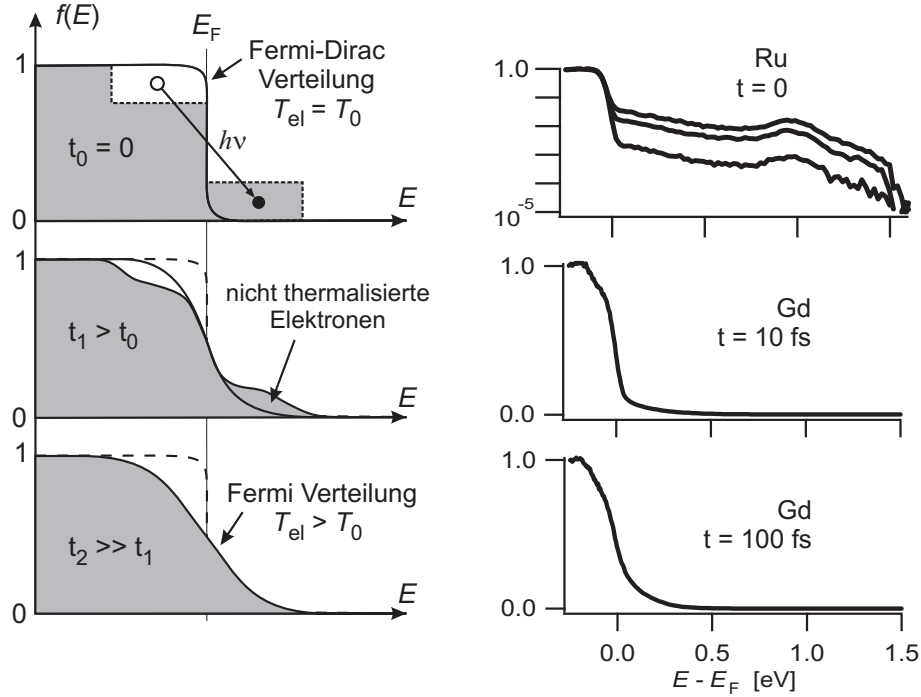


Abbildung 1.2: Thermalisierung eines optisch angeregten Elektronengases, links schematisch, rechts experimentelle Beispiele (Photoelektronenspektren). Oben: Optische Anregung versetzt eine nahezu rechteckige Verteilung über das Fermi-Niveau E_F . Mitte: Elektron-Elektron-Streuung führt zur Umverteilung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

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

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

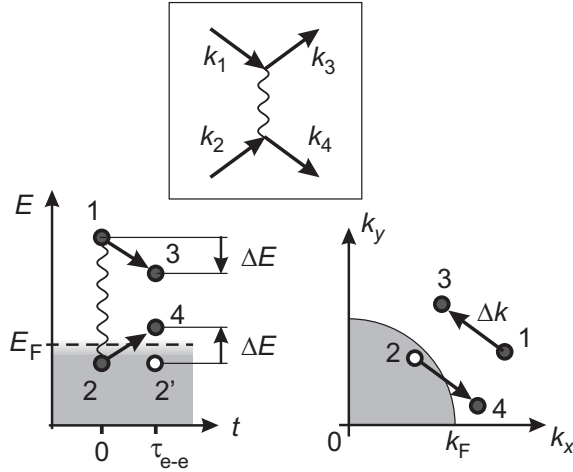


Abbildung 1.3: Schema der Elektron-Elektron-Streuung. Oben das Feynman-Diagramm und links die Energie-Darstellung. Ein Elektron 1 streut mit einem Elektron 2 des Fermi-Sees und überträgt dabei die Energie ΔE auf seinen Stoßpartner. Anschließend bleiben zwei angeregte Elektronen 3 und 4 und ein Loch 2'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

1.2 Elementare Streuprozesse in Festkörpern

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

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

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

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

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

1.2.1 Elektron-Elektron-Streuung

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.2 Elektron-Phonon-Streuung

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

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

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

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

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

1.2.3 Elektron-Magnon-Streuung

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

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

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

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

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

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

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

Ausblick

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

1.3 Ferromagnetismus

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

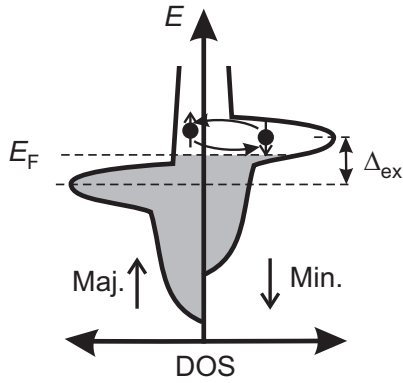


Abbildung 1.4: Schematische Elektronen-Zustandsdichte (DOS) eines Ferromagneten im Stoner-Modell. Die Zustandsdichte kann in einen Majoritäts- und einen Minoritäts-Teil unterteilt werden, die energetisch um die Austauschspaltung Δ_{ex} gegeneinander verschoben sind. Ebenfalls eingezeichnet ist ein Streuvorgang,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

1.3.1 Das Stoner-Modell

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

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

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

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

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

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

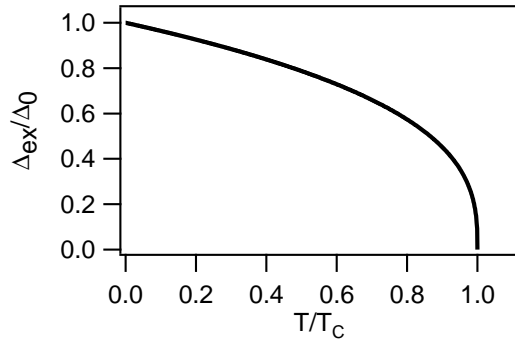


Abbildung 1.5: Temperaturabhängige Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}}/\Delta_0$ in einem Ferromagneten nach dem Potenz-Gesetz Gl. 1.15 für $\beta = 0.345$.

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

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

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

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

1.3.2 Das Spin-Mixing-Modell

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

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

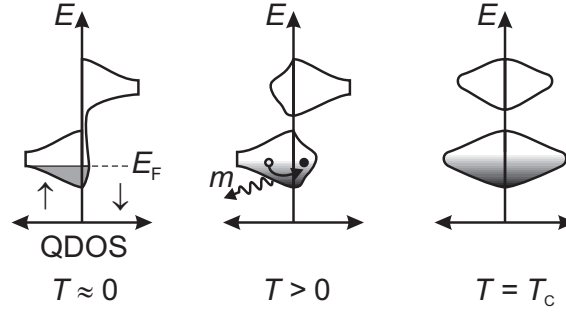


Abbildung 1.6: Schematische Quasiteilchen-Zustandsdichte (QDOS) im Spin-Mixing-Modell für Leitungsband-Elektronen, die mit lokalisierten magnetischen Momenten über Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Links: Bei tiefen Temperaturen ist die Zustandsdichte in beiden Teil-Bändern um eine Austauschaufspaltung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

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

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

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

1.4 Das Zwei-Temperatur-Modell

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

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

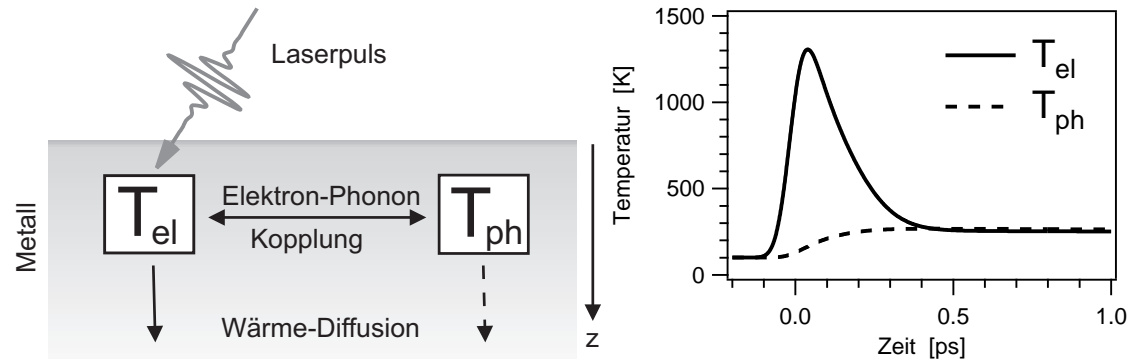


Abbildung 1.7: Zwei-Temperatur-Modell Schema (links) [Ani74] und Beispiel-Rechnung für den Temperaturverlauf an der Oberfläche von Ruthenium für eine Anregung mit einem 55 fs Puls mit einer Fluenz von 1.2 mJ/cm^2 .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

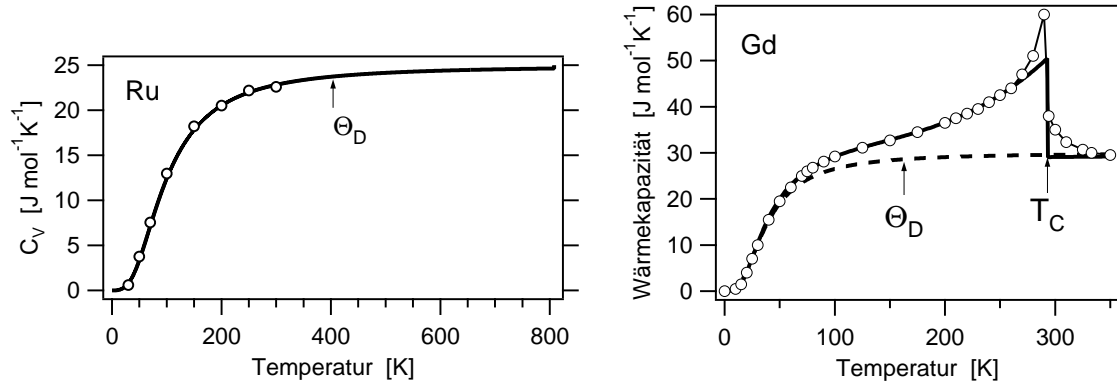


Abbildung 1.8: Wärmekapazität nach dem Debye-Modell (Gl. 1.21) für Ruthenium (links) mit einer Debye-Temperatur von 404 K und für Gadolinium (rechts, gestrichelt) mit einer Debye-Temperatur von 163 K. Experimentelle Daten (o) nach [Sch81] bzw. [Dan98]. Der zusätzliche magnetische Beitrag bei Gd wird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

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

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

1.4.1 Wärmetransport

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2 Elektron-Phonon-Kopplung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Zusammenfassung

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

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

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

1.5 Photoelektronen-Spektroskopie

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

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

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

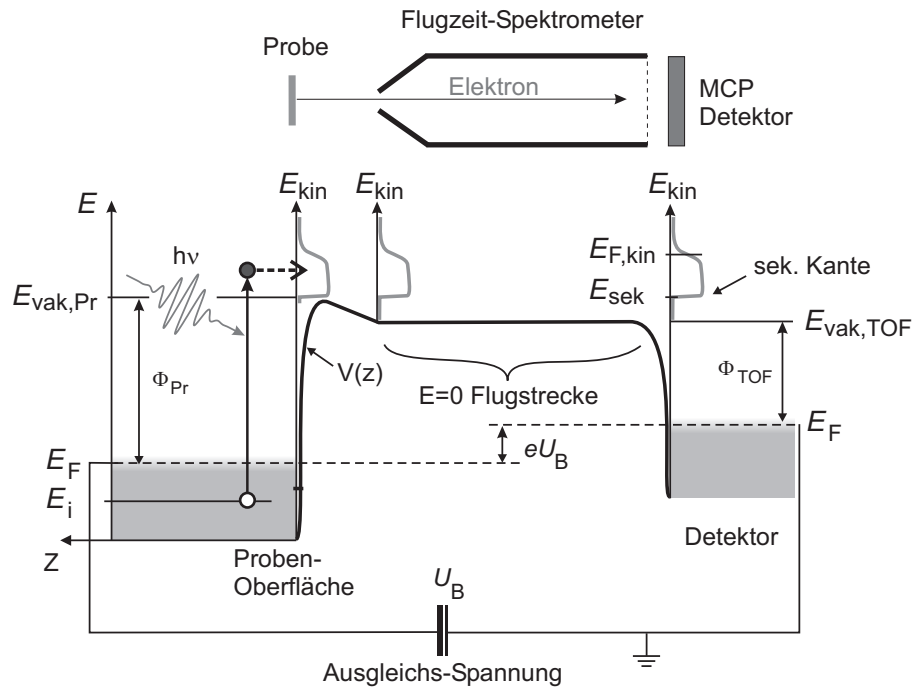


Abbildung 1.9: Energieschema für die Photoelektronenspektroskopie inklusive (Flugzeit-) Spektrometer.

Die kinetische Energie des Elektrons im Vakuum beträgt somit

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

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

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

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

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

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

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

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

1.5.1 Impulserhaltung

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

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

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

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

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

1.5.2 Linienbreite

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

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

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

1.5.3 Das Drei-Stufen-Modell der Photoemission

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

Als Streuprozesse können auftreten:

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

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

⁵Der Grad der Oberflächenempfindlichkeit hängt von der Photonenenergie ab.

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

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

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

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

1.5.4 Das Ein-Stufen-Modell der Photoemission

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

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

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

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

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

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

1.5.5 Vielteilchen-Effekte

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

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

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

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

$$\Phi_{\mathbf{k}}(t) = \Phi_{\mathbf{k}} e^{-i\left(\frac{E'_{\mathbf{k}}}{\hbar} - i\frac{1}{\tau_{\mathbf{k}}}\right)t} = \Phi_{\mathbf{k}} e^{-i\frac{E'_{\mathbf{k}}}{\hbar}t} \cdot e^{-t/\tau_{\mathbf{k}}}. \quad (1.44)$$

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

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

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

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

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

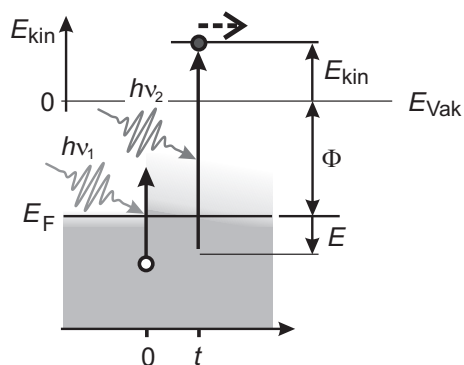


Abbildung 1.10: Zeitaufgelöste Photoemission: Ein Pump-Puls $h\nu_1$ regt Elektronen über das Fermi-Niveau an und legt damit den Zeitnullpunkt fest. Nach einer variablen Zeitverzögerung t wird die Elektronenverteilung mit einem Probe-Puls $h\nu_2 > \Phi$ abgefragt.

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

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

1.5.6 Zeitaufgelöste Photoemission

Man kann die Photoelektronenspektroskopie mit Zeitauflösung betreiben, wenn man kurze Lichtpulse (hier: im Femtosekundenbereich) verwendet und die Pump-Probe-Technik anwendet. Abbildung 1.10 zeigt ein Schema dieser Technik. Der Pump-Puls bewirkt eine optische Anregung der Probe, die dann mittels Photoemission durch einem Probe-Puls abgefragt wird. Die Photonenenergie des Probe-Pulses ist hierbei größer als die Austrittsarbeit, andernfalls spricht man von 2-Photonen-Photoemission (2PPE, siehe Abschnitt 1.5.8). Man kann also sowohl besetzte als auch normalerweise unbesetzte Zustände spektroskopieren. Mit dieser Methode kann die Verteilungsfunktion und damit die Elektronentemperatur einer optisch angeregten Probe bestimmt werden und insbesondere der nicht-thermische Charakter der Elektronenverteilung quantifiziert werden [Fan92a]. Es können sowohl HOMO- als auch LUMO-Adsorbatzustände beobachtet werden. Beispielsweise wurde kürzlich mit zeitaufgelöster Photoemission auf der Pt(111)-Oberfläche ein durch heiße Elektronen induzierter Ladungstransfer in adsorbierte O₂ Moleküle beobachtet [Lei02].

1.5.7 Der Raumladungseffekt

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

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

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

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

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

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

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

1.5.8 Zwei-Photonen-Photoemission

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

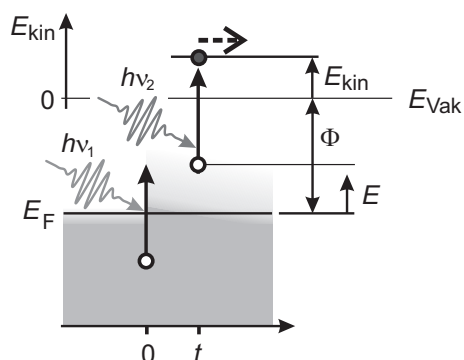


Abbildung 1.11: 2-Photonen-Photoemission: Ein Pump-Puls $h\nu_1$ regt Elektronen über das Fermi-Niveau an und legt damit den Zeitnullpunkt fest. Nach einer variablen Zeitverzögerung t wird die Elektronenverteilung mit einem Probe-Puls $h\nu_2$ abgefragt.

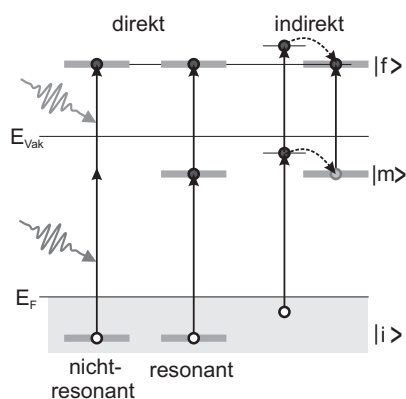


Abbildung 1.12: Anregungsmechanismen für 2-Photonen-Prozesse: Direkte Anregung kann über virtuelle (links) oder reale (Mitte) Zwischenzustände $|m\rangle$ stattfinden. Die Anregung über virtuelle Zwischenzustände setzt einen zeitlichen Überlapp beider Lichtpulse voraus. Bei indirekter Anregung (rechts)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

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

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

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

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

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

1.5.9 Beschreibung der Zwei-Photonen-Photoemission

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Experimenteller Aufbau

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau besteht aus zwei Hauptkomponenten; zum einen aus einer Ultrahochvakuum (UHV)-Kammer, in der die Proben präpariert und vermessen werden, und zum anderen aus einem Femtosekunden-Lasersystem, welches die Lichtpulse für die zeitaufgelöste Photoemission bereitstellt. Bei der UHV-Kammer handelt es sich um eine Neukonstruktion, die ich im Rahmen dieser Arbeit in Betrieb genommen habe. Die Neuerungen dieser Kammer bestehen in der Trennung in zwei Unterkammern für Spektroskopie und Präparation sowie ein UHV-Probenmagazin zum schnellen Wechsel der Probe.

Das Lasersystem besteht im Kern aus einem kommerziellen regenerativen Ti:Saphir-Verstärker der Firma Coherent, der Pulsenergien bis $5\text{ }\mu\text{J}$ bei maximal 300 kHz Pulsrate liefert. Dies ermöglicht es, zwei optisch parametrische Verstärker gleichzeitig zu pumpen. Somit besteht die Möglichkeit, mit zwei unabhängig voneinander durchstimmbaren Laserpulsen die Photonenenergien optimal auf das zu untersuchende Material und Problem abzustimmen. Die erreichbaren Photonenenergien liegen im Bereich von $0.8 - 5.4\text{ eV}$ sowie 6 eV bei minimalen Pulsdauern von ca. $35 - 55\text{ fs}$.

Im Folgenden werden die wichtigsten Bestandteile des experimentellen Aufbaus beschrieben. Eine Auflistung mit genauer Bezeichnung der verwendeten Geräte findet sich in Abschnitt 5.5.2 auf Seite 153. Am Schluss des Kapitels wird ein typischer Messablauf und der Teil der Datenanalyse beschrieben, der allen Messungen gemeinsam ist.

2.1 UHV-Kammer

Abbildung 2.1 zeigt ein Schema der UHV-Kammer. Die Präparation und Charakterisierung der Proben findet im oberen Teil der UHV-Kammer statt, der sog. Präparationskammer (oben rechts). Der Basisdruck beträgt dort $1 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ und wird von einer Turbomolekularpumpe aufrecht erhalten. Die einzelnen Apparaturen in der Präparationskammer sind die Folgenden.

Das Heizen von Proben auf Temperaturen über 1000 K geschieht mit einer sog. Elektronenstoß-Heizung. Hierbei emittiert ein heißes Wolfram-Filament Elektronen, welche mittels einer Hochspannung auf die Probe beschleunigt werden. Ein Wolfram-Kristall kann z. B. mit einem Emissionsstrom von 160 mA und einer Hochspannung von 1 kV auf 2300 K geheizt werden. Der Abstand zwischen Filament und Probe beträgt dabei nur wenige 0.1 mm , um zu verhindern, dass die Elektronen andere Teile als die Probe treffen und aufheizen oder durch Elektronen-stimulierte Desorption Adsorbate von den Kammerwänden

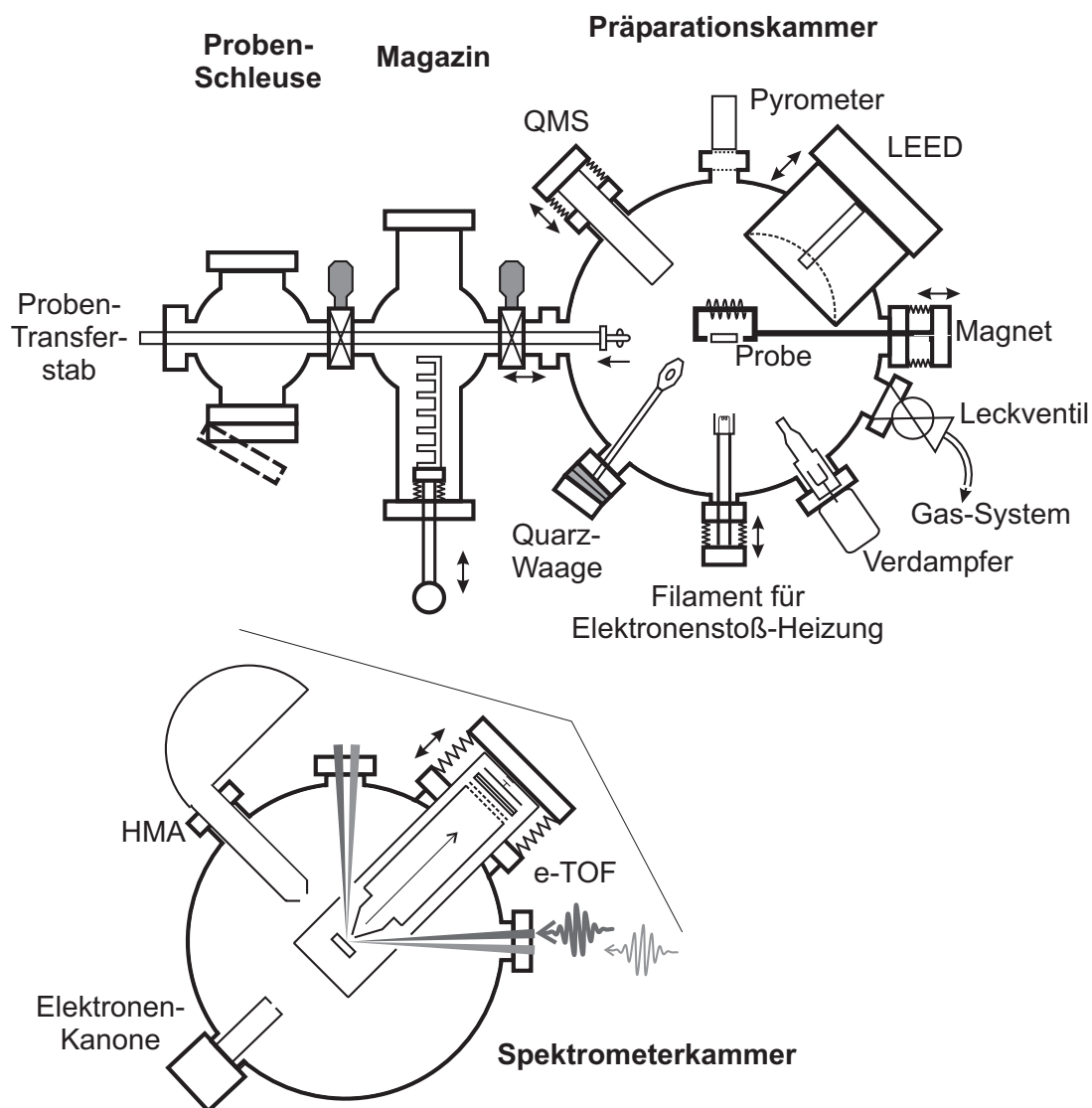


Abbildung 2.1: Die UHV-Kammer besteht aus der Präparationskammer (oben rechts) und der darunter liegenden Spektrometerkammer. Während der Präparation wird die Spektrometerkammer durch ein Schieberventil mit 10 cm Durchmesser abgetrennt. Im Magazin können Proben unter UHV-Bedingungen gelagert werden. Die Probenschleuse erlaubt das Einbringen von neuen Proben, ohne das Vakuum in den anderen Kammerteilen zu brechen.

freisetzen.¹ Mit Hochspannungen von bis zu 1500 V und Emissionsströmen bis zu 200 mA können auch höhere Temperaturen erreicht werden.

Verunreinigungen an der Oberfläche können entfernt werden, indem man durch Ionen-Ätzen die oberen Atomlagen abträgt. Hierzu wird über ein Leck-Ventil ein Edelgas in die Kammer eingelassen (typischerweise Argon), welches in der Ionen-Kanone ionisiert und zur Probe hin beschleunigt wird ($E_{\text{kin}} = 100 \dots 1000 \text{ V}$). Die schnellen Edelgas-Ionen schlagen dort Atome aus der Oberfläche heraus. Die hierbei erzeugte Rauigkeit wird anschließend durch Heizen der Probe auf einer hohen Temperatur ausgeheilt. Die Temperatur wird so gewählt, dass sich die Atome an der Oberfläche durch Diffusion umlagern können.

Die kristalline Struktur einer Probe kann mit einer LEED (low energy electron diffraction)-Apparatur überprüft werden. Ein Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) dient der Aufnahme von Thermo-Desorptions-Spektren (TDS) sowie zur Analyse des Restgas-Spektrums. Gase können durch Fluten der Kammer über ein Leck-Ventil oder als kollimierter Strahl mit einem in Eigenbau [Gah04] realisierten Lochblenden-Dosierer auf der Probe adsorbiert werden. Die Temperatur der Proben kann einerseits über an der Probe befestigte Thermoelemente oder über ein Pyrometer, welches sich gegenüber der Elektronenstoßheizung befindet gemessen werden. Es kamen zwei verschiedene Pyrometer zum Einsatz: Für die Silizium-Messungen das Modell IS5 mit Temperaturbereich von $650^\circ\text{C} - 1800^\circ\text{C}$ und für die Wolfram-Messungen mit Temperaturbereich von $800^\circ\text{C} - 2500^\circ\text{C}$ (beide Firma Impac).

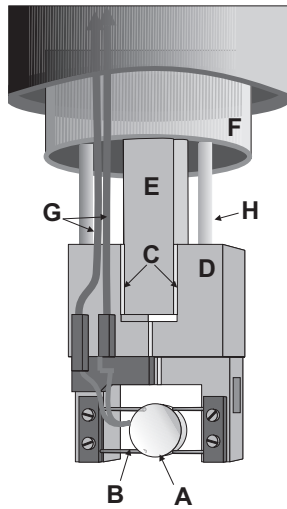
Das Aufdampfen von Metallfilmen geschieht mit zwei kommerziellen wassergekühlten Elektronenstrahl-Verdampfern (EFM3, Fa. Omikron). Diese beinhalten einen Metall-Tiegel (aus Wolfram oder Molybdän), der das zu verdampfende Material enthält und mit einem Elektronenstrahl von bis zu 100 W Leistung geheizt werden kann.

Die Aufdampfrate und die Menge des aufgedampften Materials kann mit einer kommerziellen Quarz-Waage (XTM/2, Fa. Inficon) absolut gemessen werden. Dazu wird die Quarz-Waage vor und nach dem Aufdampfen an die Aufdampfposition gefahren. Während des Aufdampfens wird sie so hinter der Probe positioniert, dass ein Teil des Atomstrahls die Quarz-Waage trifft. Auf diese Weise können Schwankungen der Aufdampfrate erkannt und kompensiert werden.

Ein UHV-Elektromagnet (Eigenbau I. Radu) erlaubt das Magnetisieren von Proben und in Kombination mit einem linear polarisierten Dioden-Laser und einem Polarisations-Detektor auch Messungen des magneto-optischen Kerr-Effekts (MOKE). Laser und Detektor werden hierbei außerhalb des Vakuums an dafür vorgesehene Fenster montiert.

Die untere Kammer (Spektrometerkammer) ist von der oberen durch ein Schieberventil mit Durchmesser 10 cm getrennt. Sie wird durch eine Ionen-Getter-Pumpe sowie eine Titan-Sublimations-Pumpe auf einem Basisdruck von $4 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$ gehalten. Zur Analyse stehen eine Elektronen-Kanone für Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES, $E_{\text{kin}} \leq 5 \text{ keV}$) mit einem entsprechenden Hemisphären-Elektronen-Analysator (HMA, $E = 0 \dots 2500 \text{ eV}$) sowie das Elektronen-Flugzeitspektrometer (Time-Of-Flight-Spektrometer, e-TOF), welches

¹Bei solchen hohen Emissionsströmen arbeitet man im sog. Raumladungsbereich, wo die Elektronen sich gegenseitig durch Coulomb-Abstoßung merklich beeinflussen.



- A) Probe
- B) Tantal-Drähte
- C) Saphir-Scheiben
- D) Kupfer-Blöcke (vergoldet)
- E) Halter
- F) Kryostat
- G) Thermoelement
- H) Stromführung

Abbildung 2.2: Der Probenhalter mit schleusbarem Probenträger (unten) ist an einem kommerziellen flüssig-Helium/Stickstoff-Kryostat angeschlossen. Abbildung entnommen aus [Stä04].

für die zeitaufgelöste Photoemission verwendet wird ($E_{\text{kin}} \leq 10 \text{ eV}$, $\Delta E \approx 10 \dots 35 \text{ meV}$) bereit. Das e-TOF wird in Abschnitt 2.3 ausführlich besprochen.

Die Einkopplung und Auskopplung der Laser-Strahlen erfolgt über je ein MgF_2 -Fenster. MgF_2 hat den Vorteil einer sehr flachen Transmissionskurve im Wellenlängenbereich von 200 – 2000 nm bei einer Transmission von 96%.

Für Messungen mit Silizium muss eine große Anzahl von Proben verwendet werden, da sich die Si-Oberfläche nicht durch Hochheizen oder Ionen-Ätzen in der geforderten Qualität wiederherstellen lässt. Um nicht für jede Messung die gesamte Kammer ausheizen zu müssen, wurde der Probenhalter so konstruiert, dass sich der Teil mit der Probe („Probenträger“) ein- und auskoppeln und durch eine Probenschleuse in das UHV-System einbringen lässt. Um einen gewissen Vorrat an neuen Proben bereithalten zu können, wurde ein Probenmagazin gebaut, welches bis zu 6 Probenträger unter UHV-Bedingungen ($p < 5 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$) lagern kann. In diesem Magazin werden die eingeschleusten Probenträger bei 120 – 150°C über Nacht ausgeheizt, bevor sie in die Hauptkammer geschleust werden. Der Transfer der Probenträger zwischen den drei Kammern geschieht mit einer Magnet-Schiebedurchführung (Transferstab), die mit einem T-förmigen Zapfen in die Probenträger einklinken kann.

2.1.1 Der Probenhalter

Der zentrale Bestandteil der UHV-Kammer ist der Manipulator mit Probenhalter, welcher zu Beginn dieser Arbeit von mir entwickelt wurde (Abb. 2.2). Die Neuerung im Vergleich zu einem früheren Aufbau [Hot99, Kno97] ist die Transfermöglichkeit der Probe. Der Aufbau besteht somit aus dem Kammer-fixen Probenhalter und einem transferierbaren Probenträger (Abb. 2.3, die Zahlen in runden Klammern beziehen sich im Folgenden auf diese Abbildung). Die Rahmenbedingung für den Probenhalter sind:

1. Probentemperaturen von 30 – 2500 K

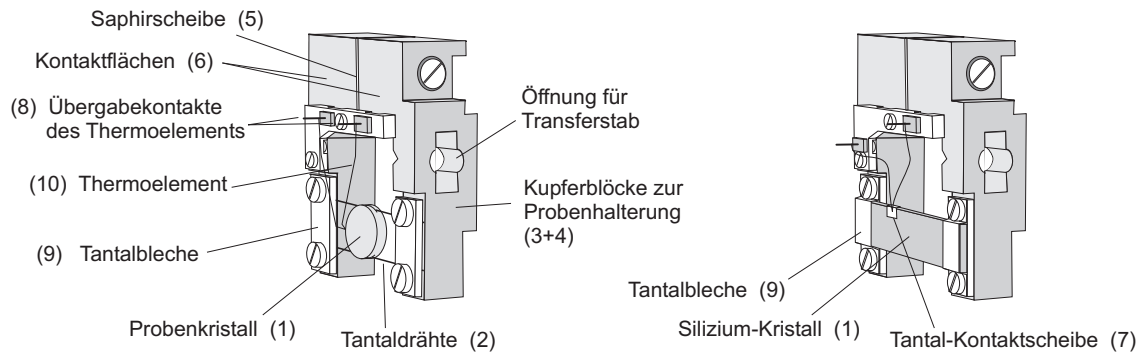


Abbildung 2.3: Der Probenhalter (schleusbar), links für Metall-Kristalle, rechts für Silizium-Wafer.

2. Verwendung von ausschließlich nicht-magnetischen Materialien, um eine Beeinflussung der Elektronenbahnen im Flugzeitspektrometer auszuschließen.
3. Im Fall von Silizium-Proben die Vermeidung von Nickel-haltigen Materialien.²
4. Transfermöglichkeit der Probe inkl. Thermoelement, ohne das Vakuum zu brechen.
5. Möglichst geringe Abmessungen, um das Loch in der magnetischen Abschirmung der Flugzeitröhre möglichst klein zu halten und den Transfer durch einen CF40-Flansch (Innendurchmesser 38 mm) zu ermöglichen.
6. Die Probe muss auf ein Potential von -10 bis +1500 V gelegt werden können.
7. Für eine Stromdurchflussheizung muss durch die Probe ein Strom von bis zu 30 A ohne nennenswerte Aufheizung des Probenhalters fließen können.

Um mit einem flüssig-Helium (LHe)-Kryostaten die Probe auf 30 K zu kühlen, ist eine gute thermische Ankopplung des transferierbaren Probenhalters zum fixen Teil des Probenhalters wichtig. Aufgrund seiner hohen thermischen Leitfähigkeit fällt damit die Materialwahl auf Kupfer ($\lambda = 400 \text{ W/cm}^2$), welches vergoldet wird, um die Reflektivität für Wärmestrahlung zu erhöhen. Gute thermische Ankopplung wurde erreicht durch die Verwendung von möglichst großflächigen, polierten Kontaktflächen (6), die durch eine im UHV bedienbare Schraubvorrichtung gegeneinander gepresst werden können.

Proben müssen häufig auf eine bestimmte Temperatur geheizt werden. Dies kann auf zwei Arten bewerkstelligt werden: Die im vorigen Abschnitt beschriebene Elektronenstoß-Heizung wird zur Präparation verwendet, wenn hohe ($> 1000 \text{ K}$) Temperaturen erreicht werden müssen. Diese Heizung ist an der Kammer fest montiert.

Es gibt daher eine zweite Heizvorrichtung, die im Probenhalter integriert ist und wie folgt funktioniert. Metallkristalle werden so eingebaut, dass sie zwischen zwei Tantal-

²Nickel hat eine sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit in Silizium und verhindert die Ausbildung der Si(111)- 7×7 -Überstruktur [Dol89], welche für das epitaktische Wachstum von Kupfer-Filmen erforderlich ist [Zha98, Ped02].

Drähte (\varnothing 0.4 mm) eingeklemmt sind (siehe Abb. 2.3). Wird durch die Drähte ein Strom von 15 – 20 A geschickt, so werden diese und damit auch der Kristall heiß. Diese sog. Stromdurchflussheizung erlaubt relativ exakte Temperaturänderungen, allerdings mit einer maximalen Heizrate von nur 2 K/s und einer maximalen erreichbaren Temperatur von ca. 1000 K. Silizium-Proben werden direkt in den Probenträger eingespannt, so dass hier der Strom direkt durch den Siliziumkristall fließt (Abb. 2.3 rechts). Proben mit einem spezifischen Widerstand von 10 Ω cm kann man so mit einem Strom von 9 A auf eine Temperatur von 1500 K heizen.

Die Notwendigkeit einer Stromdurchflussheizung hat zur Folge, dass der Probenträger in zwei voneinander elektrisch isolierte Teile, die durch eine Saphirscheibe (5) verbunden sind, unterteilt ist. Der elektrische Kontakt zwischen den beiden Hälften wird ausschließlich durch zwei Tantal- oder Wolfram-Drähte (2), die den Kristall (1) eingespannt halten, hergestellt. Die Drähte werden mit je einem Tantalblech (9) auf den Kupfer-Träger (3+4) gepresst. Bei Verwendung der Stromdurchflussheizung schickt man durch die Haltedrähte einen Strom, so dass sich diese und die Probe erwärmen. Verwendet man die Elektronenstoßheizung um höhere Temperaturen zu erreichen (> 1000 K), so wirken die Haltedrähte als thermischer Widerstand, der die Erwärmung des Probenträgers reduziert. Für den Wolfram-Probenträger wurden zusätzliche Tantal-Bleche als Strahlenschilder um die Kupferblöcke (3+4) montiert.

Zur Messung der Probentemperatur wird ein Thermoelementpaar³ von der Probe kommend auf zwei isoliert montierte Stifte aus Titan (8) gepunktet. Diese pressen beim Einkoppeln des Probenträgers an entsprechende Gegenstücke am fixen Probenhalter (Abb. 2.2). Zwei verschiedene Thermopaare wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet:

- Typ K (NiCr/NiAl) wurde für Silizium- und Ruthenium-Proben verwendet. Der Vorteil ist eine hohe Thermospannung (und die Verfügbarkeit von elektrischen UHV-Durchführungen gleicher Legierung). Der Nachteil ist die geringe Schmelztemperatur von ca. 1400°C [Ome00, S. Z-16], die eine Verwendung mit Wolfram-Kristallen ausschließt und die Präparation von Ruthenium erschwert. Die Nickel-Kontamination von Silizium-Proben wurde nach [Nis97] durch Verwenden einer Kontaktscheibe aus Tantal (7) vermieden.
- Typ C (W5%Re/W26%Re) wurde für Wolfram-Proben verwendet. Der entscheidende Vorteil ist seine hohe Schmelztemperatur von 3100°C [Goo02, S. 415]. Dieses Thermoelement wurde über einen elektronischen Eispunkt (Newport Omega MCJ-C) mit einem Digital-Multimeter (Keithley DMM2000) ausgelesen. Eine Eichkurve für die Thermospannung findet sich in [Sme96] und wurde bei 60 K durch Messen der thermischen Multilagen-Desorption von Xe auf W(110) und Vergleich mit [Sch93, Ber04] überprüft.

Die beiden Thermopaare liegen gleichzeitig am fixen Probenhalter bereit, so dass zum Wechsel des Thermopaars lediglich der schleubare Probenträger getauscht werden muss.

³Zwei Drähte unterschiedlicher Legierung, die über den Seebeck-Effekt [See22] eine Thermospannung im Mikrovolt-Bereich erzeugen.

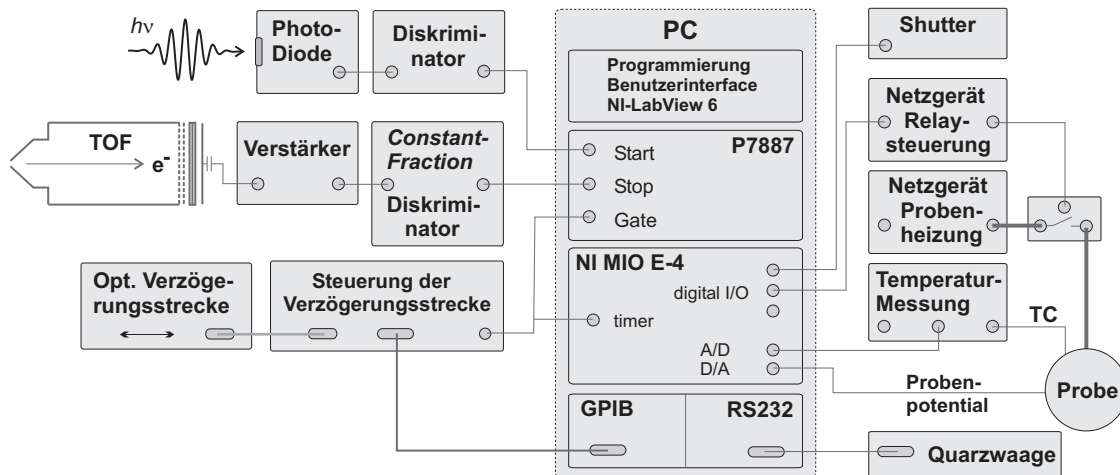


Abbildung 2.4: Schema der Elektronik zur Datenaufnahme. Nach [Gah04].

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Probenhalter wird mittlerweile in drei weiteren Experimenten der Arbeitsgruppe erfolgreich verwendet, so dass die Probenträger zwischen den Experimenten austauschbar sind und folglich Proben mit unterschiedlichen Methoden untersucht werden können.

2.2 Elektronik zur Datenaufnahme

In Abb. 2.4 ist das Schema der Elektronik zur Datenaufnahme gezeigt. Zentraler Teil ist der Messrechner (PC), von dem aus alle Messfunktionen über selbst programmierte Benutzeroberflächen, basierend auf dem kommerziellen LabVIEW-System (National Instruments, Version 6.1), gesteuert werden. Neben der Messkarte zur Flugzeitmessung (P7887) enthält der Rechner noch eine Multifunktions-Messkarte (NI MIO E-1), die 8 Analog-zu-Digital Wandler (A/D, 12 bit) und zwei Digital-zu-Analog-Wandler (D/A, 12 bit) sowie 8 digitale Ein/Ausgänge (I/O) und zwei Zähler (timer) und Pulsgeneratoren bereitstellt. Mit einer Steuer-Karte für den weit verbreiteten GPIB-Bus können diverse Messgeräte angesteuert bzw. ausgelesen werden. Über diesen GPIB-Bus wird auch die optische Verzögerungsstrecke angesteuert, die den Zeitabstand zwischen Pump- und Probepuls der Lasers einstellt (Abschnitt 2.4.5). Synchronisiert mit der Bewegung der Verzögerungsstrecke wird über ein Gate-Signal die Datenaufnahme der Flugzeitmessung aktiviert bzw. deaktiviert. Für die Messung von Referenz-Spektren können Pump- und Probe-Strahl von einer Blende (Shutter) rechnergesteuert blockiert werden. Das Potential der Probe bezüglich Erde und damit bezüglich des geerdeten Spektrometers wird über einen D/A-Ausgang und einen 1 kHz-Tiefpass festgelegt. Die Temperatur der Probe kann entweder mit einem optischen Pyrometer über die RS232-Schnittstelle oder über ein Thermoelement-Paar (TC) ausgelesen werden. Weitere Geräte (nicht gezeigt) sind die Steuerung der Auger-Elektronen-Spektroskopie (D/A und Zähler), des optischen Spektrometers (A/D), des Schrittmotor-gesteuerten Manipulators (RS232), der Quarzwaage (RS232) und des Quadrupol-Massen-

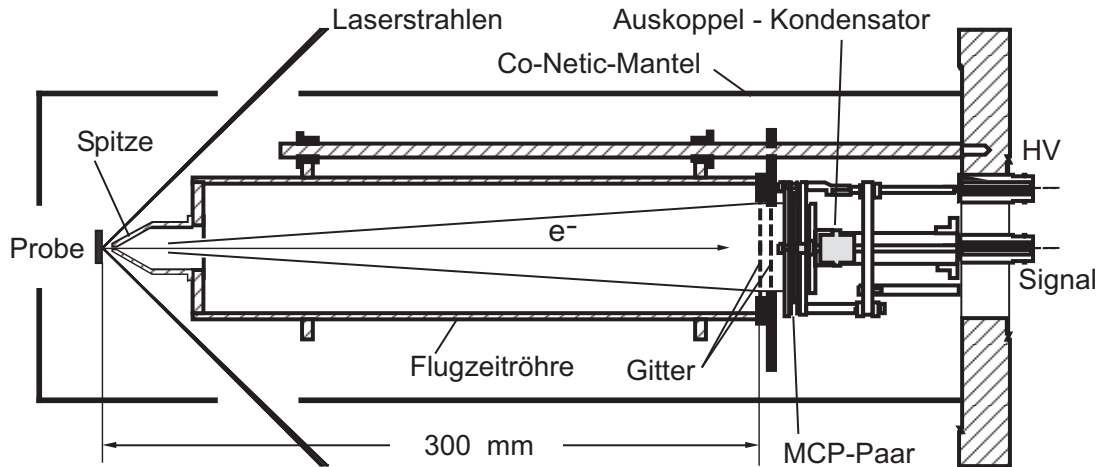


Abbildung 2.5: Das Elektronen-Flugzeitspektrometer.

spektrometers (RS232).

2.3 Das Elektronen-Flugzeitspektrometer

Sämtliche Messungen der Photoemission erfolgten mit einem Elektronen-Flugzeitspektrometer (Abb. 2.5) [Bal67, Bac75]. Hauptbestandteile sind die feldfreie Flugröhre auf Erdpotential mit einer Länge von 297 mm und ein Elektronen-Detektor am Ende der Flugröhre. Den Anfang der Flugröhre bildet ein Konus mit einer Eintrittsöffnung von 1.5 mm Durchmesser, welcher genau 3 mm vor dem durch den Laser beleuchteten Punkt der Probe positioniert wird, so dass die Elektronen insgesamt eine Flugstrecke von $L = 300$ mm zurücklegen müssen. Um eine konstante und homogene Austrittsarbeit des Spektrometers zu gewährleisten, sind der Eintrittskonus und die Flugzeitröhre mit einer Graphitschicht überzogen (Austrittsarbeit $\Phi_{\text{TOF}} = 4.45$ eV). Durch den Abstand zur Probe und die Größe des Elektronendetektors ergibt sich eine Winkelakzeptanz von $\pm 3.8^\circ$ für das Spektrometer.

Bei dem Detektor handelt es sich um ein Mikrokanalplatten-Paar (MCP) mit einem Durchmesser von 40 mm zwischen dessen Vorder- und Rückseite eine Spannung von 700 V anliegt [Ana91]. Ein auftreffendes Elektron löst in einem Kanal des MCP eine Elektronen-Kaskade aus, ähnlich wie in einem Sekundärelektronen-Vervielfacher (Channeltron). Diese Kaskade wird als Spannungspuls über einen Auskoppelkondensator auf einen Vorverstärker (außerhalb des UHV, Verstärkungsfaktor 200, Bandbreite 350 MHz) ausgegeben. Damit das primäre Elektron eine Kaskade auslöst, wird die Vorderseite des MCP auf eine positive Hochspannung von 300 V bezüglich der Röhre gelegt. Um einen Felddurchgriff in die Flugzeitröhre zu verhindern, existiert zwischen dem Abschlussgitter der Flugzeitröhre und MCP ein zweites Gitter, das ein Potential von +15 V bezüglich der Röhre hat.

Das gesamte Spektrometer ist von einer μ -Metallabschirmung („CoNetic“) umgeben, um das Erdmagnetfeld und andere magnetische Störfelder abzuschirmen. Die Öffnungen in der

Abschirmung für Probenhalter und Laserstrahlen sind möglichst klein gewählt, um einen möglichst geringen Felddurchgriff zu erreichen. Das magnetische Feld an der Probenposition wurde mit einem Gaußmeter zu kleiner als 0.01 mT bestimmt.

Die Probe ist im Spektrometer so positioniert, dass bei einem Einfallswinkel der Laserstrahlen von 45° das Spektrometer entlang der Oberflächen-Normalen steht, d. h. man misst in normaler Emission. Wenn nicht explizit erwähnt, wurden alle Messungen in dieser Arbeit in normaler Emission gemacht.

2.3.1 Messung der Flugzeit

Die kinetische Energie der Elektronen wird aus der Messung ihrer Flugzeit über die bekannte feldfreie Driftstrecke ermittelt (s. Abschn. 2.3.3). Dazu wird der zeitliche Abstand zweier elektronischer Pulse, eines Start- und eines Stop-Pulses vermessen. Der Start-Puls wird in einer schnellen Photodiode vom Laserpuls erzeugt, während der Stop-Puls am Ende der Flugröhre vom oben erwähnten MCP-Detektor erzeugt wird. Der Zeitabstand zwischen dem Registrieren des Start-Pulses in der Photodiode und dem Auftreffen des Laserpulses auf die Probe sowie etwaige Laufzeitunterschiede für Start- und Stop-Pulse in Kabeln sind für jeden Laserpuls gleich und können daher subtrahiert werden.⁴ Die beiden elektrischen Pulse werden über je einen Diskriminator auf eine *Time-To-Digital* Messkarte gegeben (Abb. 2.4). Diese Messkarte (Modell P7887, FastComTech GmbH) registriert den Zeitabstand beider Pulse durch Vergleich mit einem 4-GHz-Oszillator mit einer Genauigkeit von 0.25 ns ohne Totzeit zwischen aufeinander folgenden Ereignissen und ordnet die Flugzeiten vieler Elektronen (Multi-Hit Fähigkeit) in ein Histogramm ein (s. Abb. 2.7). Die Diskriminatoren haben die Aufgabe, der Messkarte Spannungspulse von immer gleicher Form und Amplitude zu liefern. Für die Stop-Pulse genügt ein normaler Diskriminator, da die Pulse der Photodiode bei gleichbleibender Laserleistung identische Amplituden aufweisen. Die Stop-Pulse vom MCP-Detektor haben jedoch aufgrund des zufälligen Charakters der Lawinen-Verstärkung in den Mikrokanälen stark variierende Amplituden. Deswegen wird für die Stop-Pulse ein sog. Constant-Fraction-Diskriminator benötigt, der unabhängig von der Pulshöhe immer an der gleichen relativen Position der Anstiegsflanke triggert [Cov93]. Bei diesem Diskriminator (Modell pico-Timing 9307, Ortec) handelt es sich um ein Modell mit besonders kleinem Jitter (Streuung des Triggerzeitpunkts) von nur 50 ps und einer Pulspar-Totzeit von < 10 ns.

Linearität der Flugzeitmessung

Für die Flugzeitmessung mit der P7887-Karte ist es wichtig, die genaue zeitliche Breite der Kanäle im Histogramm zu kennen. Eine identische Breite Δt aller Kanäle ergibt eine lineare Beziehung zwischen Flugzeit t und Kanalnummer n , also $t = n \cdot \Delta t$. Die Kanalbreite und die Linearität dieser Flugzeitmessung wurde mit einem sog. Delay-Generator überprüft (Modell DG535, Stanford Research Systems). Dieser geeichte Delay-Generator kann

⁴Der Laufzeitunterschied durch Verfahren der Pump-Probe-Verzögerung liegt im Bereich von 10^{-15} s und kann gegen die Zeitauflösung der Flugzeitmessung von 10^{-10} s vernachlässigt werden.

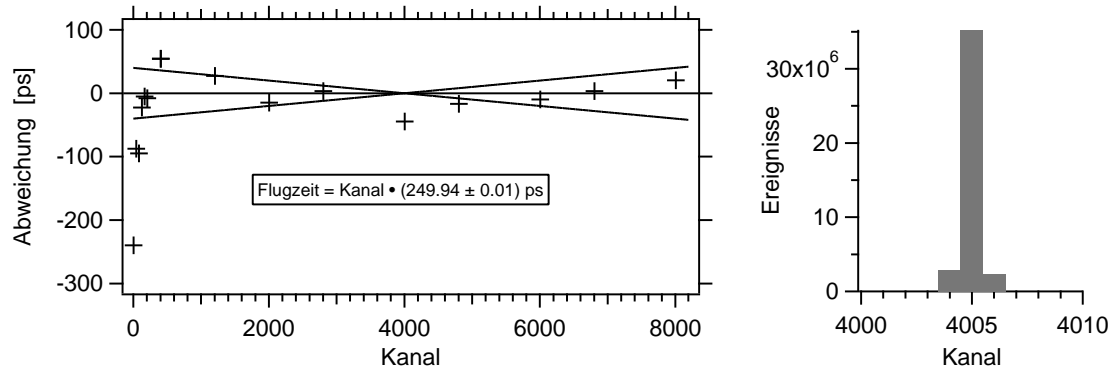


Abbildung 2.6: Linearität der P7887 Zeitskala, bestimmt mit einem hochgenauen Pulsgenerator. Rechts: Typisches Histogramm für einen Pulsabstand von 1001.000 ns. Links: Die Abweichung von der linearen Beziehung $t = n \cdot 249.94$ ps. Die gestrichelten Linien sind Grenzgeraden für eine Abweichung von ± 0.01 ps in der Kanalbreite.

zwei Pulse mit genau definiertem zeitlichen Abstand ausgeben (Herstellerangabe: absolute Genauigkeit 600 ps bei 4 μ s Pulsabstand), die über die Diskriminatoren auf die Start- und Stop-Eingänge der P7887-Karte gegeben werden. Durch Einstellen einer Reihe von Pulsabständen und Messen der Histogramme kann die Beziehung zwischen Zeitabstand der Pulse und Kanalnummer hergestellt werden. Hierbei wurden die Zeitabstände immer so eingestellt, dass das Histogramm symmetrisch um einen Kanal war, siehe Abb. 2.6 rechts. Diese Zeiteinstellung war auf Abweichungen von ± 10 ps empfindlich. Die Histogramme zeigen in allen Fällen nur Ereignisse im zentralen Kanal und in den beiden benachbarten Kanälen, was ein Maß für den Jitter (260 ps) der Messanordnung ist. Eine Auswertung ergibt folgende Beziehung zwischen Zeitabstand (Flugzeit) und Kanalnummer:

$$t = (249.94 \pm 0.01) \text{ ps} + a. \quad (2.1)$$

Die Konstante $a = 19.2$ ns ist durch Laufzeitunterschiede in Kabeln und Diskriminatoren bestimmt (die Kabel wurden, soweit möglich, gleich lang gewählt). Die Abweichung von dieser linearen Beziehung ist in Abb. 2.6 links gezeigt. Die beiden gestrichelten Linien sind die Grenzgeraden für eine Abweichung von ± 0.01 ps in der Kanalbreite. Man sieht, dass die Abweichung von der Linearität der Flugzeitskala deutlich kleiner ist als eine Kanalbreite und somit vernachlässigbar. Ebenso kann die Abweichung der Kanalbreite um 60 fs vom nominellen Wert 250 ps für unsere Zwecke vernachlässigt werden.

2.3.2 Impulsantwort

Die Impulsantwort des MCP-Detektors plus Flugzeitelektronik und damit auch die Zeitauflösung der Flugzeitmessung kann durch Messen des Photonensignals⁵ bestimmt werden [Cov93], siehe Abb. 2.7 rechts. Dieses Signal entsteht durch Licht, welches von der Probe in das Spektrometer gestreut wird und im MCP über den Photoeffekt eine Elektronenlawine

⁵Hier nutzt man, dass die Pulslänge des Lasers (55 fs) viel kürzer ist als die Antwort des MCP.

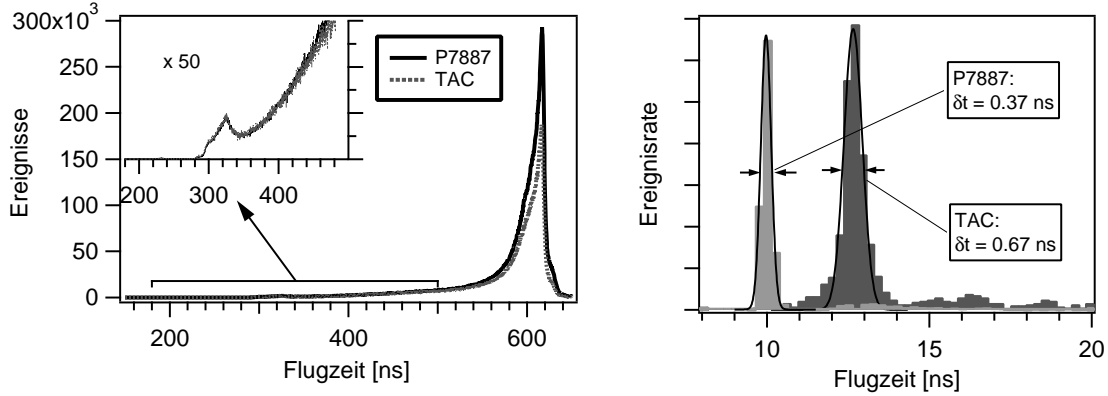


Abbildung 2.7: Vergleich zweier Photoelektronen-Flugzeitspektren eines Cu(111)-Films, aufgenommen mit der P7887 Time-To-Digital Karte und dem Time-to-Amplitude-Converter (TAC). Links: Man sieht, dass der TAC unter sonst gleichen Bedingungen eine deutlich kleinere Ereignisrate registriert (63 KHz statt 117 kHz) und dass im TAC-Spektrum bei Flugzeiten > 550 ns Intensität fehlt. Rechts: Das Photonensignal vom MCP zeigt die Impulsantwort der der Flugzeitmessung. Man sieht, dass die Zeitauflösung mit dem P7887 besser ist. Der Zeitpunkt des Photonensignals erlaubt die Bestimmung des Zeitnullpunkts der Flugzeitmessung: $t_0 = 10$ ns (P7887) bzw. 12.75 ns (TAC).

auslöst. Durch geeignete Wahl von Kabellängen kann man erreichen, dass dieses Signal bei positiven Flugzeiten auftaucht. Die Impulsantwort wird bestimmt durch die Form der Pulse vom MCP, insbesondere die Steigung ihrer Anstiegsflanke, durch das Rauschen auf den Pulsen, durch die Bandbreite des Vorverstärkers und der Start-Photodiode sowie durch die Diskriminatoren. Die Impulsantwort bei Benutzung der P7887-Karte ist in Abb. 2.7 rechts als Histogramm dargestellt. Sie kann durch eine Gauß-Verteilung mit voller Halbwertsbreite von 0.37 ns beschrieben werden (schwarze Linie). Das zweite Histogramm zeigt die Impulsantwort bei Benutzung des TAC zur Flugzeitmessung (Abschn. 2.3.6). Die größere Breite von 0.67 ns zeigt, dass der TAC eine etwas schlechtere Zeitauflösung hat. Zudem ist ein Ausläufer zu längeren Flugzeiten zu sehen, der vermutlich auf Reflektionen im Signalkabel zurückzuführen ist.

2.3.3 Energiemessung

Die kinetische Energie der Photoelektronen (bezogen auf die Vakuumenergie im Spektrometer, vgl. Abb. 1.9) wird aus ihrer Flugzeit t für die bekannte Flugstrecke $L = 300$ mm mit der Beziehung $E = \frac{1}{2}mv^2$ bestimmt:

$$E_{\text{kin}}(t) = \frac{1}{2}m_e \left(\frac{L}{t - t_0} \right)^2 \quad (2.2)$$

An dieser Stelle sei noch einmal der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E_{kin} und den Energieniveaus E in der Probe in Erinnerung gerufen (Gl. 1.35):

$$E_{\text{kin}} = E - E_F + h\nu - \Delta\Phi + eU_B. \quad (2.3)$$

Die Zeit t_0 in Gl. 2.2 ist der zunächst unbekannte konstante Laufzeitunterschied der Start- und Stop-Pulse in den Kabeln plus der Zeit, die das Licht braucht, um von der Start-Photodiode zur Probe zu gelangen. t_0 ist somit auf der Flugzeitskala der Zeitpunkt, zu dem der Lichtpuls auf die Probe trifft.⁶ Experimentell kann t_0 auf zwei Weisen bestimmt werden: (i) Messung des Photonen-induzierten Signals (Abb. 2.7, rechts: $t_0 = 10$ ns bzw. 12.75 ns). Hierbei muss noch die Flugzeit des Lichts in der Flugzeitröhre (-1 ns) und die Elektronen-Beschleunigungsstrecke nach der Flugzeitröhre ($\approx +5.5$ ns) berücksichtigt werden. (ii) Durch Messen von mehreren Spektren für verschiedene U_B und Variation von t_0 bis die Energiespektren optimal übereinstimmen. Dabei nutzt man aus, dass t_0 in die Energie quadratisch und U_B nur linear eingeht (Gln. 2.2,2.3). Bei der Umrechnung eines Flugzeitspektrums dN/dt auf ein Energiespektrum dN/dE_{kin} muss die Intensität umskaliert werden, weil die Beziehung zwischen Energie und Flugzeit nicht linear ist [Hot99]:

$$\frac{dN}{dE_{\text{kin}}} = \frac{dN}{dt} \cdot \left| \frac{dt}{dE_{\text{kin}}} \right| = \frac{dN}{dt} \cdot \frac{(t - t_0)^3}{m_e \cdot L^2} = \frac{dN}{dt} \cdot \sqrt{\frac{m_e \cdot L^2}{8}} \cdot E_{\text{kin}}^{-3/2}. \quad (2.4)$$

2.3.4 Energieauflösung

Die Energieauflösung des Flugzeitspektrometers wurde bereits in [Hot99] ausführlich diskutiert. Sie ist energieabhängig und liegt im Bereich von 10 meV (bei $E_{\text{kin}} = 0$) bis 25 meV (bei 3 eV) und setzt sich aus folgenden Fehlern zusammen:

- Länge der Flugstrecke L :
 - Der Abstand zwischen Probe und Eintrittsöffnung des TOF (nominell 3 mm) kann mit Hilfe einer CCD-Kamera und des Motor-gesteuerten Manipulators auf ± 0.1 genau eingestellt werden. In diesem Zwischenraum wird das Elektron je nach Wahl von U_B beschleunigt oder abgebremst, was zu einem systematischen Fehler in der Flugzeit führt. Um diesen Effekt klein zu halten, wird in der Regel nahezu feldfrei gearbeitet: $eU_B \approx \Delta\Phi - 50$ meV.
 - Die Länge der Flugzeitröhre ist mit einer Genauigkeit von (297 ± 0.5) mm bekannt.
 - Durch die endliche Winkelauflösung von $\pm 3.8^\circ$ und die winkelabhängige Fluglänge beträgt die effektive Fluglänge (297.3 ± 0.2) mm. Für nicht-dispergierende und negativ dispergierende Zustände ist der systematische Fehler 0.6 mm.
- Die Beschleunigungsstrecke zwischen dem Ende der Flugröhre und dem 2. Gitter führt zu einer energieabhängigen systematisch längeren Flugzeit von ≈ 4.5 ns. Die Beschleunigung vom 2. Gitter zum MCP-Detektor kann als energieunabhängig angesehen werden ($E_{\text{kin}} \ll 300$ V) und wirkt sich daher nicht auf die Energieauflösung aus. Für diese Strecke benötigen die Elektronen 1 ns.

⁶Die Variation von t_0 durch Verfahren der optischen Verzögerungsstrecke im Bereich von wenigen Pikosekunden kann vernachlässigt werden, da sie klein ist gegen die Zeitauflösung der Flugzeitelektronik (0.25 ns).

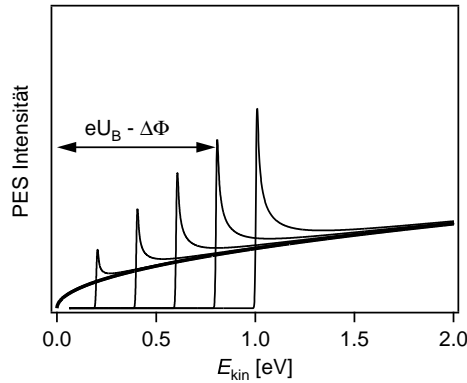


Abbildung 2.8: Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}})$ des Flugzeitspektrometers für verschiedene Werte von $eU_B - \Delta\Phi$ in Schritten von 0.2 eV. Wenn die Ausgleichsspannung U_B so eingestellt ist, dass die gesamte Flugstrecke feldfrei ist $eU_B = \Delta\Phi$, gilt $T(E_{\text{kin}}) = \sqrt{E_{\text{kin}}}$ (dicke Linie). Bei größeren Absaugspannungen steigt die Empfindlichkeit für langsame Elektronen überproportional an. Aus [Gah04].

- Das Potential der Probe:
 - Die Ausgleichsspannung U_B legt das Probenpotential fest und wird normalerweise über einen 12 bit D/A-Ausgang der Multifunktionskarte erzeugt. Die Quantisierung für einen Spannungsbereich von ± 5 V beträgt somit 1 LSB = 2.4 mV. Der Hersteller der Karte garantiert eine Genauigkeit von ± 0.5 LSB. Rauschen auf dieser Leitung wird durch einen Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von 1 kHz unterdrückt. Für die hochgenauen Messungen in Kapitel 5 wurde daher die Ausgleichsspannung mit einer Batterie erzeugt.
 - Sämtliche elektrischen Zuführungen zur Probe (Heiz-Leitung, Thermoelemente) müssen abgeschirmt werden. Bleibt das Voltmeter für die Thermospannung angeschlossen, so verschlechtert sich die Energieauflösung um ≈ 5 meV.
- Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit der (graphitierten) Flugzeitröhre haben elektrostatische Felder zur Folge, die die Energieauflösung beeinträchtigen. Dieser Beitrag ist unbekannt.

Die Energieauflösung des gesamten Experiments wird in der Regel dominiert von der spektralen Breite der Laserpulse ($\Delta E = 36$ meV bei 50 fs), die je nach der Zahl der beteiligten Photonen mehrfach eingehen kann.

2.3.5 Winkelauflösung und Transmissionsfunktion

Das gemessene Photoelektronenspektrum ist proportional zur Transmissionsfunktion des Flugzeitspektrometers, die bestimmt ist durch die Geometrie des Experiments und durch das eventuelle Vorhandensein eines elektrischen Feldes [Wol99]. Der einfachste Fall ist die normale Emission ohne elektrisches Feld zwischen Probe und Spektrometer-Eintrittsöffnung, d. h. wenn die Ausgleichsspannung U_B gerade der Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\Phi$ entspricht $eU_B = \Delta\Phi$ (vgl. Abb. 1.9). In diesem Fall ist die Transmissionsfunktion durch die Zustandsdichte freier Elektronen im Vakuum gegeben. Im reziproken Raum ist die Zustandsdichte pro Volumenelement konstant, die Abhängigkeit von der kinetischen Energie

ist daher die bekannte wurzelförmige Zustandsdichte eines dreidimensionalen Elektronengases:

$$T(E_{\text{kin}}) \propto \sqrt{E_{\text{kin}}}. \quad (2.5)$$

Dieser Fall ist in Abb. 2.8 als dicke Linie eingezeichnet.

Die geometrische Winkelaufösung des Flugzeitspektrometers beträgt $\alpha = \pm 3.8^\circ$. Dieser Wert gilt exakt in normaler Emission und für den feldfreien Fall. Ist dagegen die Ausgleichsspannung so eingestellt, dass Elektronen in Richtung Spektrometer beschleunigt werden, so werden die Flugbahnen derjenigen Elektronen, die nicht normal emittiert werden, in Richtung Spektrometer gebogen und die *effektive* Winkelakzeptanz ist größer. Dieser Effekt wurde in [Gah04] ausführlich untersucht, das empirische Ergebnis für die effektive Winkelakzeptanz ist der Mittelwert zwischen α und $\hat{\alpha}$ mit

$$\sin \hat{\alpha} = \sin \alpha \sqrt{\frac{E_{\text{kin}} - eU_{\text{B}}}{E_{\text{kin}}}}. \quad (2.6)$$

Die Winkelakzeptanz ist energieabhängig, wobei die langsamsten Elektronen die größte Ablenkung erfahren. Dies hat zur Folge, dass die gemessene Intensität bei kleinen kinetischen Energien überproportional groß ist. Man kann das erwartete Signal eines flachen isotropen Elektronenspektrums durch Integration der (klassischen) Bewegungsgleichungen ausrechnen und erhält damit die Transmissionsfunktion $T(E_{\text{kin}}; U_{\text{B}}, \Delta\Phi)$ des Flugzeitspektrometers, die in Abb. 2.8 für normale Emission und eine Reihe von Werten für $(eU_{\text{B}} - \Delta\Phi)$ zu sehen ist. Man sieht, dass die Transmission relativ schnell gegen die Wurzelfunktion konvergiert, wobei die größten Abweichungen bei hohen Absaugspannungen auftreten. In dieser Arbeit wurde immer mit möglichst kleinen Absaugspannungen gearbeitet, $eU_{\text{B}} - \Delta\Phi < 0.2$ eV, so dass im Wesentlichen nur die Wurzelabhängigkeit von Bedeutung ist.

Das direkt aus der Probe tretende tatsächliche Elektronenspektrum erhält man, indem man die gemessenen Spektren durch die Transmissionsfunktion teilt.

2.3.6 Flugzeitmessung mit dem TAC

Die Messungen zu Beginn dieser Arbeit an Kupfer-Filmen (Kapitel 3) wurden mit einem analogen *Time-To-Amplitude*-Konverter (TAC) zur Vermessung der Flugzeit durchgeführt [Kno97]. Erst im Laufe der Arbeit wurde die P7887-Messkarte beantragt und in Betrieb genommen. In diesem Abschnitt wird die ältere Elektronik kurz vorgestellt und anschließend gezeigt, warum sie für die Messung der Elektronendynamik nahe am Fermi-Niveau nicht geeignet ist. Der Vorteil der P7887-Messkarte ist, dass sie im Gegensatz zum TAC für einen Start-Puls viele Stop-Pulse registrieren kann (Multi-Hit Fähigkeit), so dass man nicht darauf achten muss, dass man weniger als ein Elektron pro Laserpuls im Spektrometer hat. Der analoge *Time-To-Amplitude*-Konverter wandelt die Zeitdifferenz zwischen Start- und Stop-Puls in eine proportionale Spannung 0 – 10 V um, die anschließend über einen A/D-Wandler mit 12 bit Auflösung eingelesen wird. Diese Konversion benötigt etwa 3 μs , so dass man nur ein einzelnes Stop-Ereignis pro Start-Puls registrieren kann.⁷

⁷Bei einer Laser-Repetitionsrate von 200 kHz beträgt der Pulsabstand 5 μs .

Für den Fall, dass zwei oder mehr Elektronen in das Spektrometer eintreten, wird also nur jeweils das schnellere, d. h. das mit der höheren kinetischen Energie registriert, so dass man im Elektronenspektrum bei kleinen Energien eine scheinbar geringere Intensität misst. Abbildung 2.7 illustriert diesen Effekt mit zwei Photoelektronen-Flugzeitspektren eines Cu(111)-Films, die mit der P7887-Messkarte (durchgezogene Linie) und dem TAC (gestrichelte Linie) unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen worden sind. In der Vergrößerung links oben sieht man, dass bei kurzen Flugzeiten < 500 ns beide Spektren übereinstimmen. Bei Flugzeiten ab etwa 550 ns registriert der TAC jedoch deutlich weniger Elektronen als die P7887-Messkarte, was sich auch in der integral geringeren Zählrate des TAC von 63 kHz statt 113 kHz widerspiegelt. Um diese Verfälschung der Form des Spektrums vorzubeugen, war es notwendig, die Wahrscheinlichkeit, dass mit einem Puls zwei Elektronen photoemittiert werden, zu minimieren.

Die Größenordnung des Fehlers lässt sich wie folgt abschätzen: Sei R die Repetitionsrate des Lasers und p_{1e} die Wahrscheinlichkeit, dass genau ein Elektron pro Laserpuls emittiert und detektiert wird. Dann ist die Zählrate am Detektor $R \cdot p_{1e}$. Die Wahrscheinlichkeit, dass unter diesen Bedingungen pro Laserpuls zwei Elektronen den Detektor treffen, ist $p_{2e} \leq p_{1e}^2$ und die dafür erwartete Zählrate daher kleiner als $R \cdot p_{1e}^2$, also maximal um den Faktor p_{1e} größer als die Ein-Elektronen-Zählrate. Wenn man also einen Fehler von 10% im Spektrum toleriert, muss man mit einer Ein-Elektronen-Zählrate von maximal 10% der Laser-Repetitionsrate arbeiten. Bei einer Laser-Repetitionsrate von 200 kHz war man deshalb auf eine Zählrate von 20 kHz beschränkt und musste trotzdem mit signifikanten systematischen Fehlern im Photoelektronenspektrum rechnen.

Für das Messen der Elektronendynamik, insbesondere für die quantitative Bestimmung der Temperatur einer Fermi-Dirac-Verteilung, ist es aber extrem wichtig, dass die Verzerrungen der Photoelektronenspektren möglichst klein bleiben. Kleine Abweichungen vom echten Spektrum können ein nicht-thermisches Spektrum vorgaukeln, obwohl gar keines vorliegt, oder umgekehrt. Aus diesem Grund war die Erweiterung der Messelektronik auf die Detektion von Mehrfach-Ereignissen für die vorliegende Arbeit essentiell.

2.4 Verstärktes Femtosekunden-Lasersystem

Zentraler Bestandteil des Lasersystems (Abb. 2.9) ist ein regenerativer Ti:Saphir Verstärker (RegA), der von einem Ti:Saphir Oszillator (Mira) mit Pulsen versorgt wird. Der Verstärker erzeugt Pulse von 55 fs Dauer (volle Halbwertsbreite, FWHM) bei Photonenenergien von 1.50 – 1.60 eV mit einer Energie von 5 μ J pro Puls. Der Laserkristall wird von einem Dauerstrich (cw)-Nd:YVO₄-Pumplaser (VERDI-V10) mit einer Leistung von 10 W bei 532 nm gepumpt. Die *Seed*-Pulse, welche verstärkt werden sollen, werden von einem Ti:Saphir-Oszillator erzeugt, der von einem 5 W Festkörper-Laser (VERDI-V5) gepumpt wird.

Bevor die 40 fs kurzen Oszillator-Pulse den Verstärker erreichen, werden sie in einem Gitter-*Stretcher* auf mehrere Pikosekunden gedehnt, damit die verstärkten Pulse nicht die Zerstörschwelle der Optiken im regenerativen Verstärker überschreiten. Anschließend

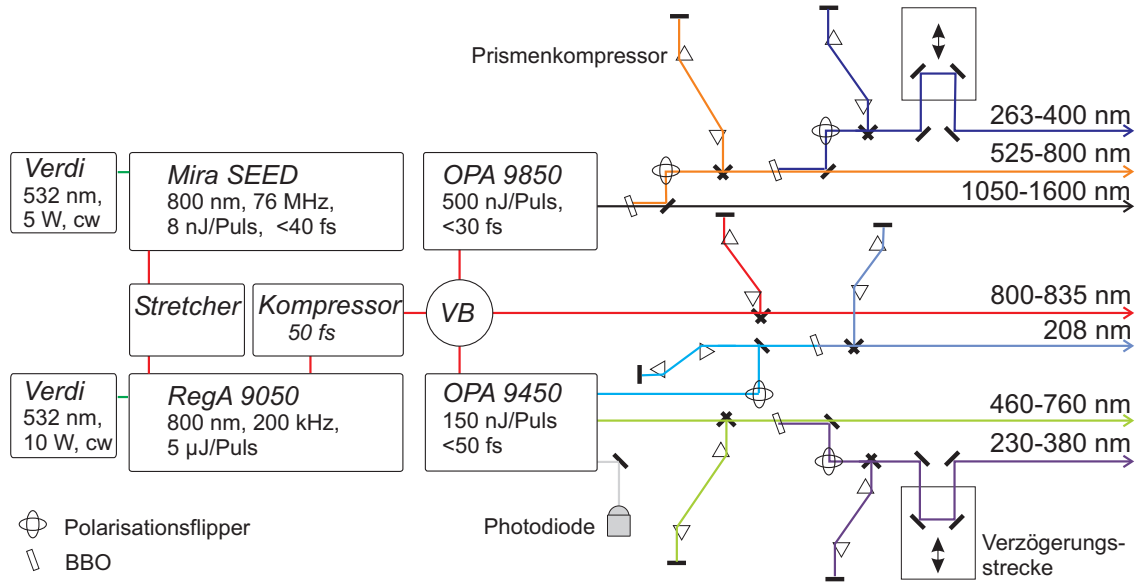


Abbildung 2.9: Schema des Femtosekunden-Lasersystems. Die Verteilerbox (VB) enthält Klappspiegel, die den 800 nm Strahl zu verschiedenen „Verbrauchern“ umleiten. Nach [Gah04].

werden die verstärkten Pulse in einem Gitter-Kompressor auf 55 fs rekomprimiert. Diese Art der Verstärkung nennt man „chirped pulse amplification“ [Str85].

Die Pulse können danach in einer Verteiler-Box (VB) mit Hilfe von klappbaren Spiegeln und Strahlteilern je nach Anwendung auf die verschiedenen Bereiche des Laser-Tisches geleitet werden. Zur Verfügung stehen zwei optische parametrische Verstärker (OPAs), einer für sichtbare Pulse (Coherent OPA9450, 1.65 – 2.70 eV) und einer für infrarote Pulse (Coherent OPA9850, 0.78 – 1.18 eV). Zusätzlich kann der Verstärker-Strahl direkt als Pumpstrahl und für die Frequenz-Vervierfachung in zwei aufeinanderfolgenden BBO-Kristallen verwendet werden.

2.4.1 Oszillator

Der Oszillator (Abb. 2.10) hat die Aufgabe kurze Pulse im Femtosekundenbereich zu liefern, die anschließend verstärkt werden. Er besteht aus einem Ti:Saphir-Kristall ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$), der als Laser-Medium in einem Resonator (Endspiegel M1 und M7) platziert ist. Kurze Pulse erhält man, indem man Licht in einem breiten Frequenzbereich phasenstarr koppelt (sog. *Modenkopplung*), so dass sich in festen Zeitabständen durch konstruktive Interferenz ein Lichtpuls ausbildet, während in der dazwischen liegenden Zeit die Interferenz destruktiv ist. Die Breite des Frequenzbereichs $\Delta\nu$ legt dabei die minimal mögliche Pulslänge Δt über das Fourier-Limit (für Pulse mit Gauß-förmiger Einhüllenden)

$$\Delta\nu\Delta t \geq \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441 \quad (2.7)$$

fest, d. h. um möglichst kurze Pulse zu bekommen, muss der Laser ein möglichst breitbandiges Verstärkungsprofil haben. Ein typisches Spektrum des Oszillators ist in Abb. 2.11

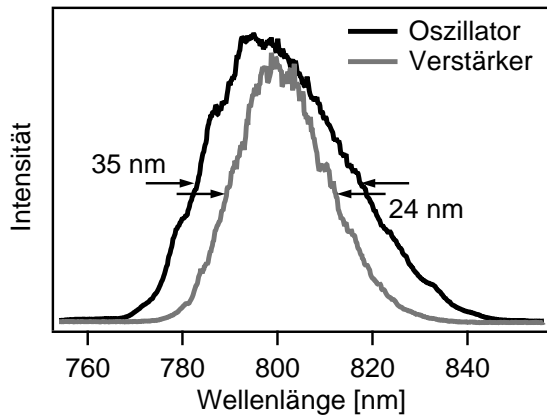


Abbildung 2.11: Laserspektren des Oszillators und des regenerativen Verstärkers. Die Bandbreiten von 35 nm und 24 nm erlauben Bandbreiten-limitierte Pulslängen von 27 fs und 40 fs. Aus [Gah04].

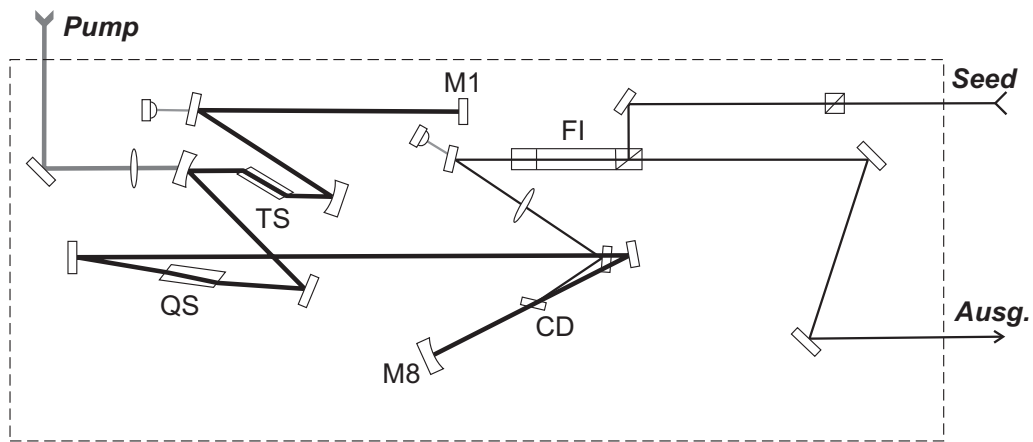


Abbildung 2.12: Schema des regenerativen Verstärkers. Nach [Coh99a].

2.4.2 Regenerativer Verstärker

Der Regenerative Verstärker (Abb. 2.12) verstärkt die *Seed*-Pulse des Oszillators durch stimulierte Emission in einem Ti:Saphir-Kristall (TiSa), der sich in einem Resonator mit Endspiegeln M1 und M8 befindet. Die Einkopplung des *Seed*-Pulses erfolgt im sog. *cavity dumper* (CD) durch Beugung an einer akustischen Welle in einem Quarz-Kristall (SiO₂). Anschließend durchläuft der Puls mehrmals den Resonator, wobei er bei jeder Passage durch den Laserkristall Inversion abräumt und dadurch verstärkt wird. Nach 25 - 30 Durchläufen ist die Verstärkung soweit abgesunken, dass sie gerade die Verluste kompensiert und der Puls wird durch den CD ausgekoppelt. Danach wird die Güte des Resonators mit dem sog. *Q-switch* (QS) verschlechtert (wiederum durch Beugung an einer akustischen Welle in einem SiO₂-Kristall), so dass sich durch das kontinuierliche Pumpen des Laserkristalls die Inversion wieder regeneriert (daher der Name). Da die Lebensdauer im oberen Laserniveau von Ti:Saphir ca. 3.2 μ s beträgt [Mou92], liegen die Regenerationszeiten in diesem Zeitbereich und daher die Repetitionsraten im Bereich von 100 kHz. Die Steuerelektronik des Verstärkers erlaubt es, die Zeitpunkte für Ein- und Auskoppplung durch den Cavity-Dumper zu wählen, so dass die Repetitionsrate des Verstärkers im Bereich

von 50 bis 300 kHz durchstimmbar ist. In dieser Arbeit wurde meistens bei 200 kHz gearbeitet, da dies einen guten Kompromiss darstellt zwischen Pulsenergie (höher bei kleinen Repetitionsraten) und Zählrate (größer bei hohen Repetitionsraten).

2.4.3 Optisch Parametrische Verstärker

Optisch parametrische Verstärker dienen zur Erzeugung von in der Photonenenergie kontinuierlich durchstimmbaren Laserpulsen. Dabei wird in einem nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung ein Pump-Photon in ein sog. *Signal*- und ein *Idler*-Photon aufgespalten, $h\nu_{\text{pump}} = h\nu_{\text{Signal}} + h\nu_{\text{Idler}}$ (wobei sowohl Pump- also auch Signal-Photonen eingestrahlt werden müssen). Voraussetzung dafür ist, dass die entsprechende Tensorkomponente der dielektrischen Suszeptibilität $\chi^{(2)}$ möglichst groß ist. Dies ist in den verwendeten β -BaB₂O₄ (BBO) Kristallen der Fall.

In einem realen Aufbau werden ein intensiver Pump-Strahl sowie ein schwacher Signal-Strahl auf den BBO-Kristall kollinear eingestrahlt, wobei die Intensität des Pump-Strahls abnimmt und die des Signal-Strahls zunimmt sowie ein Idler-Strahl zusätzlich erzeugt wird. Die Wellenlänge des Signal-Strahls und die Kristallausrichtung müssen hierbei zueinander passen. Die einzustrahlenden Signal-Pulse werden aus einem sog. Weißlicht-Puls extrahiert. Um das Weißlicht zu erzeugen, wird ein Teil (25 %) des eingestrahnten 800 nm Lichts abgespalten und auf eine 3 mm dicke Saphir-Scheibe fokussiert. Dort entstehen durch Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation neue Frequenzen, die sich vom UV (ca. 460 nm) bis ins Infrarot erstrecken. Der Weißlichtpuls ist zeitlich dispersiert, wobei die ansteigende Flanke die roten und die fallende Flanke die blauen Frequenzen enthält. Die gewünschte Signal-Wellenlänge wird nun dadurch ausgewählt, dass man mit einer Verzögerungsstrecke den entsprechenden Teil des Weißlichtspektrums zeitlich mit dem Pump-Puls überlagert. Als Pump-Puls werden die restlichen 75 % des 800 nm Lichts verwendet (im OPA 9450 werden diese zuvor noch in einem BBO-Kristall auf 400 nm verdoppelt).

2.4.4 Frequenzvervierfachung

Für Messungen mit Proben hoher Austrittsarbeit wurde eine Vervierfachung der Fundamental-Photonenenergie von 1.5 eV auf 6.0 eV in Form von zwei hintereinander geschalteten Verdopplungsstufen aufgebaut. In BBO divergiert der Phasenanpassungswinkel bei 205 nm Wellenlänge [Kat86]. Aus diesem Grund muss mit einer etwas größeren Wellenlänge (210 nm $\hat{=}$ 6 eV) gearbeitet werden. Der Oszillator und der Verstärker müssen dafür auf ca. 840 nm eingestellt werden. Für die erste Verdopplung auf 420 nm wird der Aufbau im VIS-OPA genutzt, wobei der OPA-BBO Kristall aus dem Strahlengang genommen wird. Nach Kompression in einem Prismenkompressor wird in einem speziell für diesen Fall gefertigten BBO (Typ I, $\theta = 75.9^\circ$, $\phi = 0^\circ$, $d = 0.05$ mm) auf 210 nm nochmals verdoppelt und anschließend in einem zweiten Prismenkompressor rekomprimiert. Der intensive 420 nm Strahl wird in der zweiten Prismenstufe mit einer Blende blockiert. Die Konversionseffizienz der zweiten Stufe ist $< 10^{-3}$, reicht jedoch für die Experimente völlig aus, um Zählraten von mehreren 100 kHz zu erreichen, da in direkter Photoemission ($h\nu > \Phi$) gearbeitet wird.

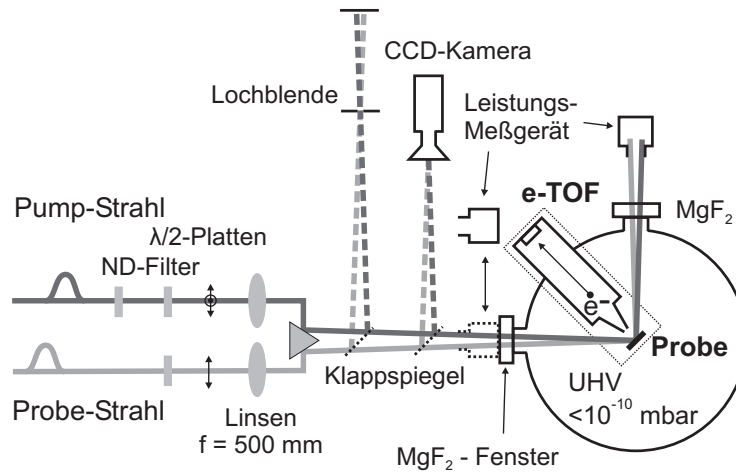


Abbildung 2.13: Einkopplung der Laserpulse in die Vakuum-Kammer.

2.4.5 Optische Verzögerungsstrecke

Für die zeitaufgelöste Photoemission muss einer der beiden Strahlen gegen den anderen verzögert werden. Dafür wird die optische Weglänge des einen Strahls durch Verfahren eines Spiegelpaars auf einem Schlitten verändert. In dieser Arbeit wurde dafür eine kommerzielle Schrittmotor-gesteuerte Verzögerungsstrecke mit einem Fahrweg von 10 cm und einer Positionier-Wiederholgenauigkeit von $0.1 \mu\text{m} \hat{=} 0.67 \text{ fs}$ verwendet.

2.4.6 Optische Spektrometer

Die optischen Spektren der Laserpulse wurden vor jedem Experiment mit einem Gitterspektrometer vermessen, um die Photonenenergie und Bandbreite der Pulse zu charakterisieren. Das Laserlicht wurde mit einer Glasfaser in das Spektrometer eingekoppelt, um den Laserstrahl schnell an verschiedenen Punkten des Aufbaus abgreifen zu können. Für die 6 eV Pulse wurde ein weiterer Gitter-Monochromator (LOT-Oriel MS206i) verwendet, da die Glasfaser des ersten Spektrometers für diese Wellenlänge nicht transparent ist.

2.4.7 Einkopplung in die Vakuum-Kammer

Für die Photoemissions-Messung müssen Pump- und Probe-Strahl auf die Probe direkt vor der Eintrittsöffnung des Flugzeitspektrometers fokussiert werden. Dies geschieht durch zwei separate Linsen für Pump- und Probe-Strahl. Dadurch lässt sich die Größe der Foki getrennt einstellen, was aus folgenden Gründen wichtig ist: Um quantitative Aussagen über die Elektronendynamik machen zu können, muss man die Anregungsdichte⁸ kennen. Damit diese wohldefiniert ist, sollte die mit dem Probe-Strahl abgefragte Region möglichst homogen gepumpt sein. Das erreicht man, indem man den Durchmesser d_{Probe} des Probe-

⁸Absorbierte Energie pro Oberfläche bzw. Volumen

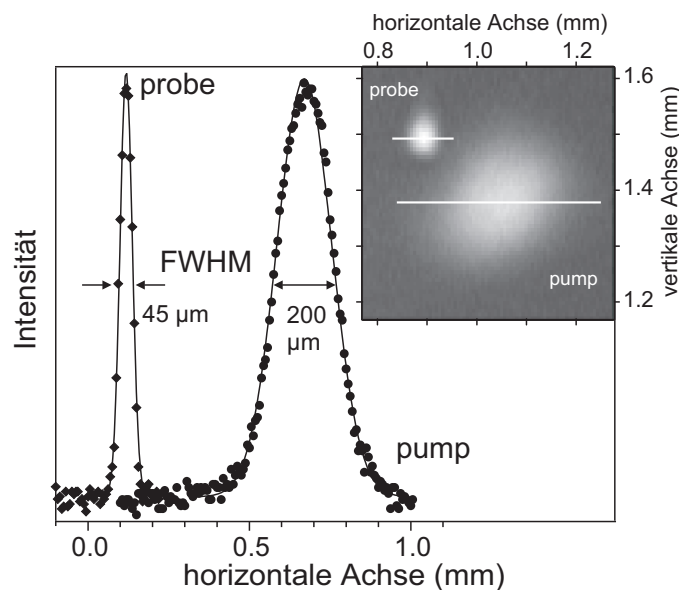


Abbildung 2.14: Normierte Intensitätsverteilung von Pump- und Probestrahl (•) gemessen mit einer CCD-Kamera (Bild oben rechts), vgl. Abb. 2.13. Die durchgezogenen Linien stellen jeweils eine Gauß-Kurve dar. Die Strahlen wurden für diese Abbildung gegeneinander verschoben.

Strahls deutlich kleiner als den Durchmesser d_{Pump} des Pump-Strahls wählt und beide im Maximum überlappt. Damit beide Strahlen einen möglichst kleinen Winkel zueinander haben, werden sie wie in Abb. 2.13 gezeigt von einem Metall-beschichtetem Prisma in die Kammer reflektiert. Die Seite für den UV-Strahl ist Aluminium-beschichtet, während die andere Seite für IR- und sichtbare Pulse mit Silber beschichtet ist. Um den Fokuspunkt vor dem Spektrometer vor einer Messung schnell zu finden, ist direkt vor dem Fenster zur UHV-Kammer ein Klapp-Spiegel positioniert, der den Fokuspunkt auf eine Position auf dem optischen Tisch außerhalb der Vakuum-Kammer abbildet. Dort ist eine Lochblende mit 100 μm Durchmesser positioniert, auf die beide Laserstrahlen justiert werden. Zur Durchführung der Photoemissions-Messung klappt man den Spiegel weg und die Strahlen treffen die Probe genau vor dem Spektrometer.⁹

2.4.8 Strahlprofilanalyse

Die Vermessung der Strahlprofile am Fokuspunkt geschieht über einen weiteren Klapp-Spiegel, der den Messpunkt auf der Probe auf den Detektor-Chip einer CCD-Kamera abbildet (Abb. 2.13). Die Kamera (Imaging Source DMK 21F04) hat quadratische Pixel mit einer Rasterung von 5.6 μm und einer Dynamik von 8 bit, so dass Größe und Intensitätsverteilung der Laserstrahlen quantitativ bestimmt werden können. Hierzu wird vom Pump- und Probe-Strahl ein Bild aufgenommen (Abb. 2.14, oben rechts). Anschließend können die Strahldurchmesser d_{Pump} und d_{Probe} bestimmt werden, indem man durch diese

⁹Der Klapp-Spiegel und die Lochblende müssen natürlich einmal vorher auf diese Position justiert werden.

Intensitätsverteilungen horizontale und vertikale Schnitte (weiße Linie) legt und an diese Strahlprofile (•) eine Gauß-Verteilung anpasst (schwarze Linie).

Um die in der Probe absorbierte Pump-Leistung P_{abs} zu ermitteln, wird der in die Kammer ein- (P_{vor}) und austretende (P_{nach}) Strahl mit einem Leistungsmessgerät vermessen. Unter Berücksichtigung der Transmission $T_{\text{MgF}_2} = 0.94$ der Ein- und Austrittsfenster ergibt sich für P_{abs} :

$$P_{\text{abs}} = P_{\text{vor}}(1 - R)T_{\text{MgF}_2} \cos \alpha \quad (2.9)$$

$$R = P_{\text{nach}} / (T_{\text{MgF}_2}^2 P_{\text{vor}}). \quad (2.10)$$

Hierbei ist α der Einfallswinkel des Laserstrahls auf die Probe und R die Reflektivität der Probe. Aus dem Durchmesser von Pump-Strahl d_{Pump} und Probe-Strahl d_{Probe} (jeweils Halbwertsbreite) sowie der absorbierten Leistung P_{abs} und der bekannten Laser-Repetitionsrate f_{Laser} kann die absorbierte Fluenz F_{abs} , d. h. die absorbierte Energie pro Laserpuls und Fläche wie folgt berechnet werden:

$$F_{\text{abs}} = \frac{P_{\text{abs}}}{\pi f_{\text{Laser}}(d_{\text{Probe}}^2 + d_{\text{Pump}}^2)}. \quad (2.11)$$

Diese Formel berücksichtigt, dass das Pump-Profil mit dem Profil des Probe-Strahls gewichtet in das Photoemissionssignal eingeht.

Die Empfindlichkeit des CCD-Chips (Sony ICX098BL) ist so hoch, dass zur Messung der Profile immer eine Reihe von optischen Filtern (Newport Omega, neutral density, Metall-beschichtete Quarzplatten) in den Strahlengang gestellt werden müssen, um eine Übersättigung bzw. Zerstörung des CCD-Chips zu verhindern. Diese Filter, die für die Photoemissions-Messung wieder entfernt werden müssen, stellen eine Fehlerquelle bezüglich der relativen Position von Pump- und Probe-Strahl dar, da eine jeweils unterschiedliche Zahl von Filtern verwendet werden muss. Aus diesem Grund wird der Überlapp von Pump und Probe durch Maximieren der Pump-induzierten Änderung des Photoemissions-Signals eingestellt. Eine durch nichtlineare Effekte im Filtersubstrat (z. B. Selbstfokussierung) hervorgerufene Änderung des Strahlprofils (insbesondere für den intensiven Pumpstrahl) sollte vernachlässigbar sein, da es sich um Reflektions- und nicht Absorptions-Filter handelt und die Filter an eine Stelle mit großem Strahldurchmesser (3 – 5 mm) positioniert sind.

2.5 Allgemeine Gesichtspunkte

Für die Messungen der Elektronenverteilung, die mit Rechnungen des 2TM quantitativ verglichen werden sollen, muss man die gesamte Elektronenverteilung bis unterhalb der Fermi-Niveaus messen, d. h. in direkter Photoemission. Daraus folgt, dass man Photonenenergien größer als die Austrittsarbeit, also 4 – 5 eV, braucht (vgl. Tab. 1.1). Um das Metall signifikant anzuregen, braucht man einen intensiven Pump-Puls, was man auf zweierlei Weise erreichen kann: Entweder man benutzt einen Oszillator mit Repetitionsraten im Bereich mehrerer 10 MHz und Pulsenergien um 10 nJ, muss dann aber mit einer

kurzbrennweitigen Linse stark fokussieren, was nicht ohne weiteres in einer UHV-Kammer möglich ist¹⁰, oder aber man benutzt, wie in der vorliegenden Arbeit, einen Verstärker mit Repetitionsraten von mehreren 100 kHz und Pulsenergien von mehreren Mikrojoule und hat zusätzlich die Möglichkeit, mit einem OPA die Photonenenergie zu variieren.

Das Verstärkersystem mit einer variablen Puls-Repetitionsrate von 50 – 300 kHz ist besonders geeignet für die Verwendung in der 2PPE mit einer Flugzeitröhre als Elektronendetektor. Der Grund dafür ist, dass für eine Flugröhre mit einer praktikablen Länge von 30 cm die Flugzeiten von niederenergetischen Elektronen (≈ 0.1 eV) gerade im Bereich von $1 - 2 \mu\text{s}$, d. h. des zeitlichen Abstands der Laserpulse, liegen. Gleichzeitig erreicht man mit einer elektronisch gerade noch beherrschbaren Zeitauflösung von 250 ps eine Energieauflösung von ca. 10 meV und damit das Niveau guter Elektronen-Analysatoren.

Der Vorteil eines Flugzeitspektrometers gegenüber einem Elektronen-Analysator ist wiederum, dass das Flugzeitspektrometer jedes eintreffende Elektron detektiert, während im Analysator nur die Elektronen mit der aktuellen Analysatorenergie detektiert werden.

2.6 Messablauf

In diesem Abschnitt wird der typische Messablauf beschrieben. Nachdem die Probe präpariert und die Laserstrahlen eingestellt sind, wird zur Pulscharakterisierung jeweils ein optisches Spektrum von Pump- und Probe-Strahl aufgenommen. Die Größe der Foki auf der Probe wird mit Linsen eingestellt und mit der CCD-Kamera überprüft. Die Intensität der Laserstrahlen wird durch Einbringen von optischen Filtern eingestellt und direkt vor der Kammer mit einem optischen Leistungsmessgerät (Melles Griot) absolut gemessen. Um die in der Probe absorbierte Leistung zu ermitteln, wird das von der Probe reflektierte Licht ebenfalls mit demselben Leistungsmessgerät gemessen. Aus Größe der Foki und der absorbierten Leistung wird die absorbierte Fluenz, d. h. die absorbierte Energie pro Laserpuls und Fläche nach Gleichung 2.11 bestimmt.

Durch Variation der Laserleistung wird überprüft, dass keine Raumladungseffekte auftreten (Abschnitt 1.5.7). Sollte das der Fall sein, muss entweder die Intensität des Laserstrahls verringert oder der Fokus vergrößert werden. Als Kriterium dient die Position der Fermi-Kante, die sich um weniger als 5 mV verschieben darf.

Die Länge der Laserpulse wird mit 2PPE durch Analyse der Kreuzkorrelation von kurzlebigen elektronischen Zuständen bestimmt und durch Anpassen der Prismen-Kompressionsstrecken minimiert. Die Bestimmung der Pulslänge mit der 2PPE hat gegenüber optischen Methoden auf dem Lasertisch den Vorteil, dass die Pulslänge am Ort der Probe gemessen wird und eventuelle Dispersion in Linsen und Fenstern der UHV-Kammer automatisch mit berücksichtigt wird.

Vor Beginn der zeitaufgelösten Spektroskopie wird die Probertemperatur durch Messen der Thermospannung bestimmt. Während der 2PPE-Messung ist dies nicht möglich, da

¹⁰ Außerdem sind Raumladungseffekte bei kleinen Foki stärker ausgeprägt (vgl. Abschn. 1.5.7).

bereits das Einstecken des Messkabels die Energieauflösung der TOF-Spektren verschlechtert.¹¹

Nach Auswahl eines geeigneten Messpunktes auf der Probe läuft die eigentliche zeitaufgelöste Messung, die komplett rechnergesteuert ist, wie folgt ab: Über einen D/A-Ausgang legt der Rechner die Probe auf das gewünschte Potential. Für jeden gewünschten Wert der Pump-Probe-Verzögerung wird ein Flugzeitspektrum für eine wählbare Messdauer aufgenommen. Dabei wird mit dem Gate-Signal (Abb. 2.4) sichergestellt, dass die Messung nur stattfindet, wenn die Verzögerungsstrecke steht. Die zuvor ausgewählten Verzögerungswerte werden der Reihe nach angefahren, und zwar immer in derselben Richtung, um mechanisches Spiel zu eliminieren. Der Durchlauf der Verzögerungswerte wird 20 bis 100 mal wiederholt und die Spektren aufsummiert, bis die gewünschte Messstatistik erreicht ist. Typische Elektronen-Zählraten waren 50 bis 200 kHz, bei höheren Werten werden die Spektren durch Raumladungseffekte im Vakuum verzerrt.

Typischerweise dauert eine solche Messung ein bis zwei Stunden. Die Aufteilung der Messung auf mehrere Durchläufe hat den Vorteil, dass über das niederfrequente Intensitätsrauschen des Lasers gemittelt wird.¹² Typische Parameter waren 1 s Messdauer pro Spektrum und Durchlauf bei 10 bis 20 Durchläufen, bis zu 200 ms Messdauer bei 100 Durchläufen. Letztes stellt ein praktisches Limit dar, da die Fahrzeit der Verzögerungsstrecke ca. 100 ms beträgt und deshalb bei noch kürzeren Messdauern das Verhältnis von Messdauer zu Fahrzeit zu ungünstig wird.

Nach jedem Durchlauf kann optional durch Blockieren eines Strahls jeweils ein Spektrum nur mit Pump- oder nur mit Probe-Strahl aufgenommen werden. Dies ist notwendig für den späteren Untergrundabzug, denn bei hohen Pump-Fluenzen kann durch Mehrphotonen-Photoemission ein signifikanter Teil des Spektrums nur vom Pump-Strahl herrühren (vgl. Abschn. 2.7.1, Abb. 2.16). Da dieser Anteil nicht von der Pump-Probe-Verzögerung abhängig ist, ist er in der Regel uninteressant und wird subtrahiert. Gleiches gilt in der 2PPE auch für den Probe-Strahl; hier können durchaus auch 2-Photonen-Prozesse auftreten. Für die zeitaufgelöste Photoemission, d. h. wenn $h\nu_{\text{Probe}} > \Phi$, muss man die Intensität des Probe-Strahls so weit reduzieren, dass kein 2-Photonen-Signal sichtbar ist.

Ist die 2PPE-Messung abgeschlossen, wird nochmals mit dem optischen Leistungsmesser die Pump-Leistung überprüft sowie die Probentemperatur durch Messung der Thermospannung.

2.7 Datenanalyse

Eine Messung zur zeitaufgelösten Photoemission umfasst einen Datensatz, der aus Photoelektronenspektren bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten besteht. Abbildung 2.15 illustriert einen solchen Datensatz am Beispiel von 1 BL D₂O/Ru(0001) und

¹¹ Vermutlich ist das auf eine Modulation des Probenpotentials zurückzuführen, denn das Thermoelement ist elektrisch leitend mit der Probe verbunden und wirkt als Antenne für hochfrequente Störstrahlung.

¹² Testmessungen haben gezeigt, dass die Rauschleistung einen $1/f$ -Verlauf hat, d. h. zu niedrigen Frequenzen steigt die Rauschleistung stark an.

die Möglichkeiten der Auswertung. Die Photonenenergien für Pump ($h\nu_1$) und Probe-Puls ($h\nu_2$) sowie die absorbierte Pump-Fluenz (F_{abs}) sind in der Abbildung angegeben. Oben links ist in Falschfarbendarstellung die Photoelektronenausbeute (PES-Intensität, normiert auf 1 bei $E - E_F = -0.1$ eV) gegen die Zwischenzustandsenergie $E - E_F$ (horizontale Achse) und Pump-Probe-Verzögerung (vertikale Achse) aufgetragen. Die Energieachse wird dabei gemäß Gl. 1.35 aus der kinetischen Energie der Photoelektronen berechnet und die Flugzeitspektren gemäß Gl. 2.4 in Energiespektren umgerechnet. Die Intensitätsskala der Falschfarbendarstellung ist so gewählt ($\times 10$), dass man die optisch angeregten „heißen“ Elektronen bei $E > E_F$ gut erkennen kann. Dadurch erscheint der Bereich bei $E \leq E_F$ weiß (maximale Intensität). Diesen Datensatz kann man auf zwei Arten analysieren, indem man Schnitte (weiße gestrichelte Linien) durch das „Photoelektronen-Gebirge“ legt:

- waagerechte Schnitte liefern ein Photoelektronenspektrum bei der entsprechenden Pump-Probe-Verzögerung. Eine Auswahl ist im unteren Teil der Abbildung halb-logarithmisch dargestellt. Das zugehörige Energieschema ist in Abb. 1.10 zu sehen. Die Spektren lassen sich im Sinne der Photoemission einer optisch angeregten Probe interpretieren. Eine hohe Intensität unterhalb des Fermi-Niveaus $E - E_F < 0$ kennzeichnet besetzte Zustände. Ist die Probe im thermischen Gleichgewicht ($\Delta t = -0.5$ ps), fällt die Intensität gemäß einer Fermi-Dirac-Verteilung (Gl. 1.4) exponentiell mit zunehmenden Abstand vom Fermi-Niveau. Das entspricht in halblogarithmischer Darstellung einer Geraden¹³ mit Steigung $1/k_B T$. Die Nicht-Gleichgewichtsverteilungen für Verzögerungszeiten $0 \leq \Delta t \leq 0.4$ ps fallen durch (mindestens) einen Knick im Photoelektronenspektrum auf.
- Die zweite Möglichkeit der Auswertung sind vertikale Schnitte, entsprechend einer Pump-Probe-Kreuzkorrelation in einem bestimmten Energiefenster. Beispiele sind im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Die schwarze Kurve ist ein Schnitt bei $E - E_F = 0.2$ eV und zeigt den Populations-Aufbau und -Zerfall von niederenergetischen heißen Elektronen. Die rote Kurve ist ein Schnitt bei $E - E_F = 1.0$ eV im Bereich der normalerweise unbesetzten d-Bänder von Ruthenium (vgl. Bandstruktur in Abb. 4.2 auf S. 79). Die blaue Kurve (10-fach vergrößert) schneidet ist ein Schnitt bei $E - E_F = 1.4$ eV und zeigt die hochenergetischen heißen Elektronen, deren Populationsdynamik deutlich schneller ist als bei niederen Energien (schwarze Kurve).

Wenn man die Spektren quantitativ analysieren möchte, muss man die endliche Spektrometerauflösung ($\approx 10 - 15$ meV) und die spektrale Breite des Probe-Pulses (≈ 35 meV) berücksichtigen. Beide Beiträge können durch eine Gaußsche Verbreiterung der Spektren mit Halbwertsbreite Γ berücksichtigt werden. Hat man ein Metall mit Zustandsdichte $D(E)$, so erwartet man bei einer Temperatur T ein Spektrum

$$I \propto D(E) \cdot f(E; \mu, T), \quad (2.12)$$

¹³Die leichte Abweichung von einer Geraden ist durch die endliche Energieauflösung des Experiments bedingt.

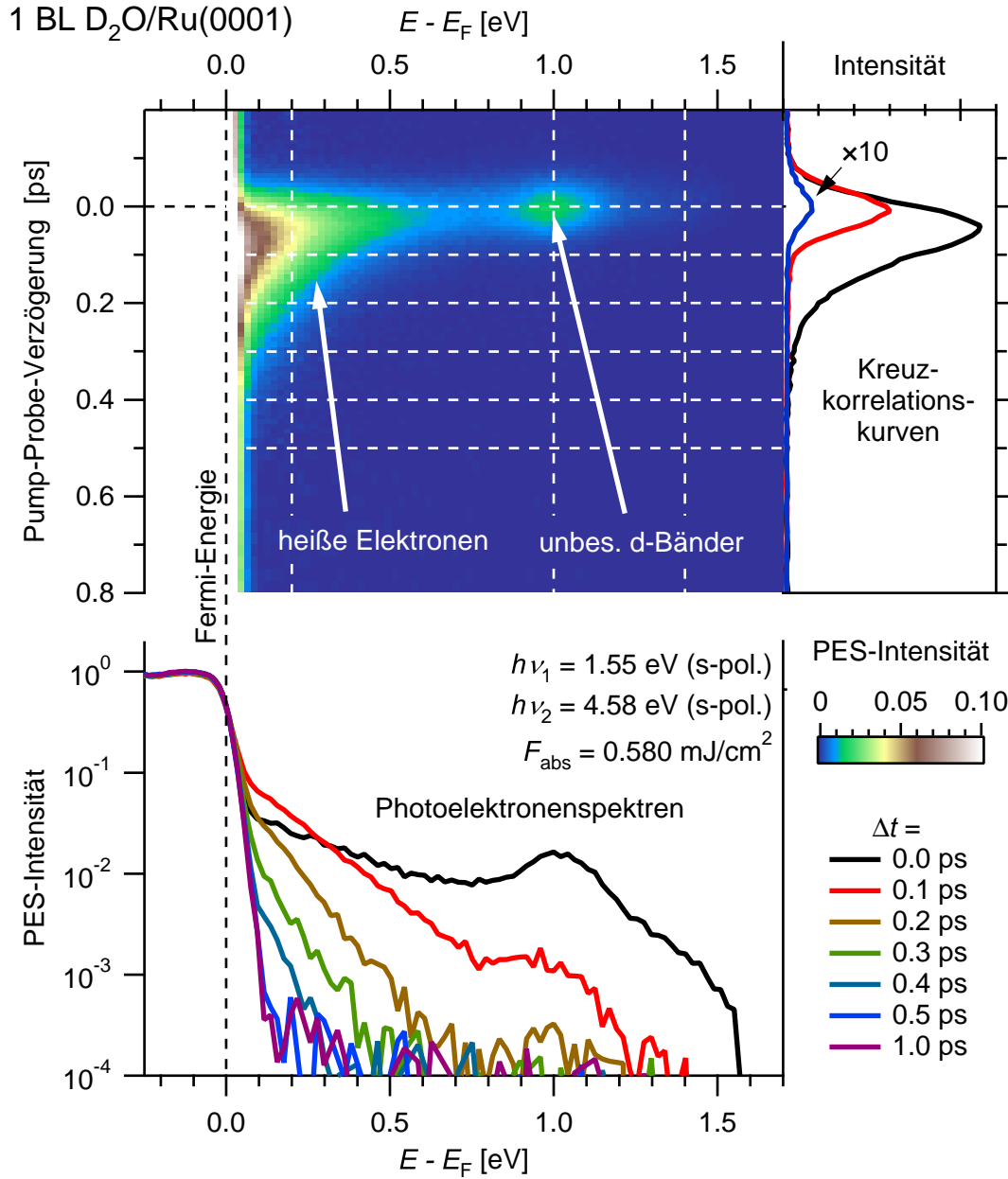


Abbildung 2.15: Schema der Datenanalyse der zeitaufgelösten Photoemission am Beispiel von 1 BL D₂O/Ru(0001) für eine Pump-Photonenenergie $h\nu_1 = 1.55$ eV (siehe Kapitel 4). Links oben ist die Photoelektronenausbeute (PES-Intensität, normiert auf 1) in Falschfarbendarstellung gegen Energie (horizontale Achse) und Pump-Probe-Verzögerung (vertikale Achse) aufgetragen. Horizontale Schnitte (gestrichelte weiße Linien) entsprechen Photoelektronenspektren bei bestimmten Verzögerungszeiten. Diese sind im unteren Teil halblogarithmisch dargestellt. Vertikale Schnitte entsprechen Kreuzkorrelationskurven bei bestimmten Energien, diese sind im rechten Teil zu sehen. Die Photoelektronenspektren zeigen bei $E - E_F > 0.1$ eV, im Bereich normalerweise unbesetzter Zustände, eine transiente Population optisch angeregter Elektronen. Deren zeitlicher Verlauf wird energieabhängig mit den Kreuzkorrelationskurven studiert.

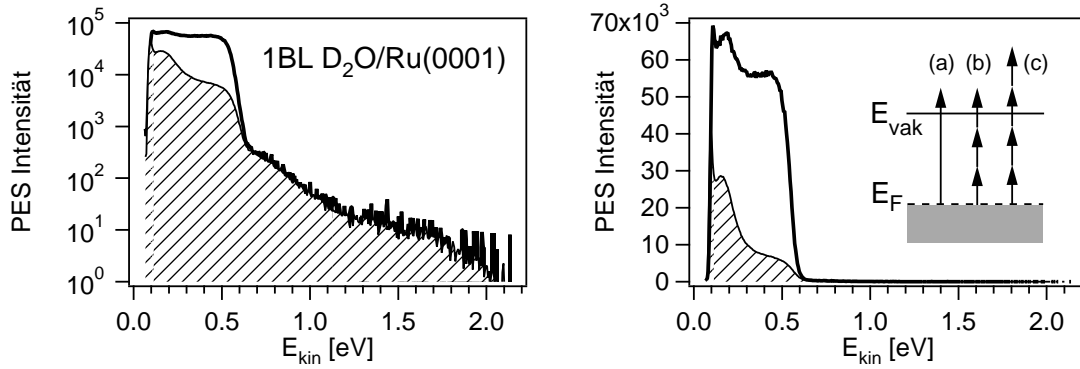


Abbildung 2.16: Untergrundabzug in der zeitaufgelösten Photoemission am Beispiel eines Photoelektronenspektrums von 1 BL D₂O/Ru(0001) mit Photonenenergien von $h\nu_1 = 4.58$ eV und $h\nu_2 = 1.55$ eV in logarithmischer (links) und linearer (rechts) Intensitätsskala. Die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtsignal für eine negative Pump-Probe-Verzögerung. Das durch den Pump-Puls $h\nu_2$ verursachte Signal wurde separat gemessen und ist schraffiert dargestellt. In der logarithmischen Darstellung (links) kann man das Signal (a) der direkten Photoemission durch den Probe-Puls $h\nu_1$ von den Beiträgen (b) des 3-Photonen-Prozesses (bis $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV) und (c) des 4-Photonen-Prozesses ($E_{\text{kin}} > 0.6$ eV) unterscheiden.

sofern die Matrixelemente nicht Energie- oder Temperatur-abhängig sind, vergleiche Gl. 1.40. Hier ist $f(E; \mu, T)$ die Fermi-Dirac-Funktion mit dem chemischen Potential μ . Das tatsächlich gemessene Spektrum erhält man durch Falten mit der Instrumentfunktion $\text{Gauß}(\Gamma)$:

$$I \propto [D(E) \cdot f(E; \mu, T)] * \text{Gauß}(E, \Gamma). \quad (2.13)$$

Das Symbol $*$ steht für das Faltungsintegral bezüglich E und $\text{Gauß}(E, \Gamma)$ ist die Gaußsche Kurve mit Halbwertsbreite Γ , normiert auf eine Fläche von 1.

2.7.1 Untergrundabzug

Bei hohen Pump-Intensitäten enthalten die Spektren typischerweise auch ein Signal, dass von Mehr-Photonen-Photoemission durch den intensiven Pump-Puls verursacht wird. Jedes zusätzlich absorbierte Photon erzeugt dabei eine Replika der Elektronenverteilung mit verringerter Intensität, so dass das Multi-Photonenspektrum eine Reihe von Stufen mit Abstand $h\nu$ hat [Lug94, Ret02]. Abbildung 2.16 links zeigt die Stufe zwischen 3- und 4-Photonen-Prozessen bei $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV (schraffierte Fläche). Dieser Beitrag ist unabhängig von der Pump-Probe-Verzögerung und wird vor der weiteren Auswertung der Spektren subtrahiert. Die Messung dieses Beitrags erfolgt durch Blockieren des Probe-Strahls. Abbildung 2.16 zeigt beide Beiträge am Beispiel einer Messung an Ru(0001) mit Photonenenergien von $h\nu_1 = 4.58$ eV und $h\nu_2 = 1.55$ eV (Pump-Puls). Die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtsignal für eine negative Pump-Probe-Verzögerung. Das durch den Pump-Puls $h\nu_2$ verursachte Signal ist schraffiert dargestellt. In der logarithmischen Darstellung (links) sieht man die Beiträge durch den 3-Photonen-Prozess (bis $E_{\text{kin}} = 0.6$ eV) und den 4-Photonen-Prozess ($E_{\text{kin}} > 0.6$ eV). Das Schema im rechten Teil der Abbildung

zeigt den Photoemission-Prozess durch $h\nu_1$, sowie den 3- und 4-Photonen-Prozess durch den intensiven $h\nu_2$ -Puls.

2.7.2 Bestimmung der Energiedichte

Der Energieinhalt einer Elektronenverteilung

$$N(E) = f(E, T) D(E) \quad (2.14)$$

in einem Festkörper mit Zustandsdichte $D(E)$ und Verteilungsfunktion $f(E, T)$ ist durch

$$U_{\text{el}} = \int_0^{\infty} dE N(E) \cdot E \quad (2.15)$$

gegeben, wobei sich das Integral vom Bandboden bis ∞ erstreckt. Das Photoelektronenspektrum $I_{\text{PES}}(E)$ ist nach Gl. 1.40 gegeben durch

$$I_{\text{PES}}(E_{\text{kin}}) = T(E_{\text{kin}}) M_{\text{if}} D(E_i) D(E_i + h\nu) \int_0^{\infty} dz f(E_i) e^{-z/\lambda_{\text{PES}}}. \quad (2.16)$$

Hierbei wurde bereits ein Energie- und Wellenvektor-unabhängiges Übergangsmatrixelement M_{if} für die optische Anregung vom Anfangs- in den Endzustand angenommen. Die endliche Austrittstiefe λ_{PES} der Photoelektronen ist durch den Exponentialfaktor berücksichtigt (im Einstufenbild der Photoemission steckt dieser Faktor in der zum Volumen hin abfallenden Endzustands-Wellenfunktion). Das Signal $I(E)$ ist zudem noch abhängig von der Dichte der Endzustände $D(E + h\nu)$ und einer Transmissionsfunktion $T(E)$, die die Austrittswahrscheinlichkeit für Photoelektronen von der Probe ins Vakuum und die Transmissionsfunktion des Spektrometers beinhaltet.¹⁴ Für die Endzustände kann normalerweise eine parabolische Dispersion (quasi-) freier Elektronen angenommen werden, so dass die entsprechende Zustandsdichte eine wurzelartige Energieabhängigkeit hat [Sch03]. Da die Endzustände mehrere eV über dem Bandboden liegen, ist diese Energieabhängigkeit sehr schwach.¹⁵ Die Zustandsdichte im Spektrometer, d. h. im Vakuum, kann als konstant pro Phasenraumvolumen angenommen werden. Somit ist $T \propto \sqrt{E_{\text{kin}}}$ (vgl. Abschn. 2.3.5). Davon abgesehen ist die Transmissionsfunktion und Nachweiswahrscheinlichkeit des Flugzeitspektrometers Energie-unabhängig.

Sofern das Photoelektronenspektrum bezüglich der Transmissionsfunktion $T(E)$ korrigiert ist $I'(E) = I(E) \cdot T^{-1}(E)$, kann Gleichung 2.16 näherungsweise geschrieben werden

$$I_{\text{PES}}(E) = a \lambda_{\text{PES}} f(E, T) D(E), \quad (2.17)$$

und hat bereits nahezu die Form von Gl. 2.14. Der Faktor $f(E)$ in Gl. 2.16 wurde hierbei vor das Integral gezogen, d. h. seine Ortsabhängigkeit vernachlässigt. Das z -Integral

¹⁴Der Faktor $D(E) \cdot D(E + h\nu)$ wird oft als JDOS(E), *Joint Density of States*, bezeichnet.

¹⁵Für Zustände 10 eV über dem Bandboden ist die Variation in einem Intervall von 1 eV etwa 5%.

hat dann den Wert λ_{PES} . Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die optische Eindringtiefe $\delta \approx 15$ nm der Pumpstrahlung in der Regel die Austrittstiefe $\lambda_{\text{PES}} \approx 1.5$ nm der Photoelektronen um eine Größenordnung übersteigt. Werte hierzu finden sich in Tabelle 1.1.

Damit ein quantitativer Vergleich mit Simulationsrechnungen möglich ist, muss der Proportionalitätsfaktor a bestimmt werden. Da die eingehenden Größen, wie Matricelement und die Nachweiswahrscheinlichkeit des Spektrometers, nur wenig bekannt sind, wird a bestimmt, indem man Gl. 2.17 bei einer Energie $E_1 < E_F$, bei der die Verteilungsfunktion $f(E)$ bekannt ist, auswertet [Mer02]. Die Zustandsdichte $D(E_1)$ entnimmt man der Literatur. Die Konstante a hat dann den Wert

$$a = \frac{I_{\text{PES}}(E_1)}{\lambda_{\text{PES}} D(E_1)}. \quad (2.18)$$

Voraussetzung dafür ist allerdings, dass man in direkter Photoemission, d. h. $h\nu > \Phi$, misst, da oberhalb von E_F der Wert von $f(E)$ nicht genau genug bekannt ist.

Die Energiedichte U_{el} kann somit nach Gl. 2.15 mit Hilfe von Gl. 2.17 und 2.18 berechnet werden:

$$U_{\text{el}} = \frac{1}{a \lambda_{\text{PES}}} \int_0^\infty I_{\text{PES}}(E) \cdot E \, dE = \frac{\lambda_{\text{PES}} D(E_1)}{I_{\text{PES}}(E_1)} \int_0^\infty I_{\text{PES}}(E) \cdot E \, dE. \quad (2.19)$$

3 Elektronendynamik in dünnen Cu(111)/Si(111)- 7×7 Schichten

In Metallen wird einfallendes Licht an der Oberfläche absorbiert, typischerweise in einer Schicht von ca. 10 bis 20 nm Dicke (optische Eindringtiefe), s. Abb. 3.1. Untersuchungen zur Elektronendynamik in Metallen werden daher oft mit dünnen Schichten durchgeführt, um eine homogen angeregte Probe sicherzustellen und Elektronen-Transportprozesse zu unterbinden. Dadurch lassen sich die Messungen interpretieren ohne ein Modell zu verwenden, das die räumliche Verteilung der Anregung berücksichtigen muss. Es bleibt allerdings die Frage offen, inwiefern sich die daraus gewonnenen Erkenntnisse auf den Fall einer optisch dicken Probe übertragen lassen, d. h. unter Berücksichtigung der Transportprozesse. Um diese Frage zu beantworten wurden in dieser Arbeit Messungen an Kupfer-Filmen mit verschiedener Dicke durchgeführt.

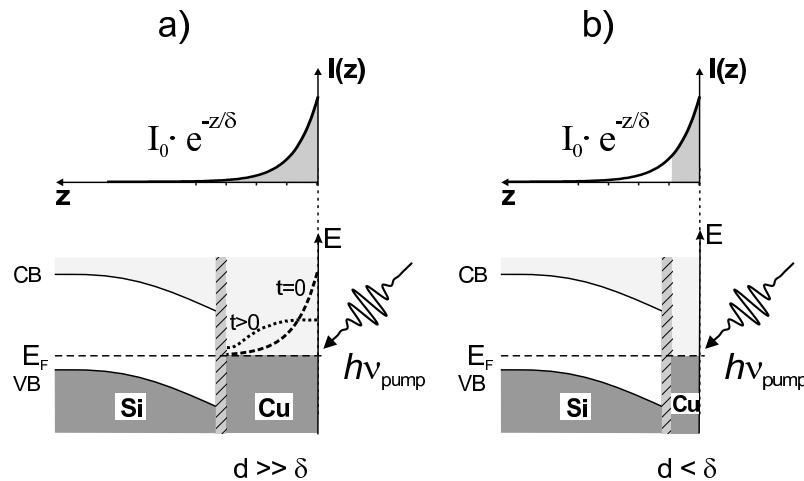


Abbildung 3.1: Oben: Intensitätsverlauf $I(z)$ der Pump-Strahlung mit optischer Eindringtiefe δ . Unten: Schematisches Energie-Diagramm für einen Kupfer-Film auf Silizium für die beiden Extremfälle Schichtdicke $d \gg \delta$ (a) und $d < \delta$ (b). Für den Fall (a) ist zusätzlich die räumliche Verteilung der optisch angeregten Elektronen für den Zeitnullpunkt (gestrichene Linie) und einen Zeitpunkt lange nach der optischen Anregung (gepunktete Linie) gezeigt. Man sieht deutlich, dass an der Oberfläche die Anregungsenergie absinkt, während sie im Volumen zunimmt. Die Bandverbiegung im Silizium-Substrat ist hier stark komprimiert dargestellt. Tatsächlich variiert sie aufgrund der geringen Ladungsträgerdichte auf einer Längenskala von Mikrometern.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch für Kupfer-Filme auf Silizium die beiden Extremfälle: (a) Schichtdicke d deutlich größer als optische Eindringtiefe δ und (b) $d < \delta$. Die Funktion des Silizium-Substrats ist, die optisch angeregten Elektronen im Kupfer-Film einzusperren. Im

oberen Teil der Abbildung ist das Intensitätsprofil $I(z)$ der Pump-Strahlung gezeigt, im unteren Teil ein Energieschema der Filmstrukturen. Für den dicken Film ist die räumliche Verteilung der optisch angeregten Elektronen zum Zeitpunkt der Anregung $t = 0$ als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man sieht, dass die Verteilung inhomogen ist. Elektronen-Transport (diffusiv oder ballistisch) wird daher die Elektronen die Tiefe der Schicht verteilen, so dass es an der Oberfläche zu einer Reduktion der Zahl der angeregten Elektronen kommt (gepunktete Linie)¹. Misst man nun zeitaufgelöst diese Elektronenpopulation mit einer Methode, deren Oberflächenempfindlichkeit $\lambda < \delta$ ist (beispielsweise Photoemission), so wird man eine Abnahme des Signals erwarten, die durch den Elektronen-Transport verursacht wird. Dies führt zu einer systematischen Verringerung der gemessenen Relaxationszeiten für Elektronen und wird als *Transport-Effekt* bezeichnet [Sch94, Aes96, Kno98]. Ziel in diesem Kapitel ist es, diesen Transport-Effekt für Kupfer-Filme nachzuweisen und zu quantifizieren. Abschließend soll noch bemerkt werden, dass die Diskussion von Elektronen-Transport die Betrachtung von lokalisierten Elektronen-Wellenpaketen impliziert [Aes00]. Für (delokalisierte) Bloch-Elektronen kann es keinen Transport geben [Eka00].

Der Rest des Kapitels ist wie folgt organisiert. Zunächst wird der Stand der Forschung skizziert. Anschließend wird die Präparation der epitaktischen Cu(111)-Filme auf Si(111)-7×7 beschrieben. Es folgen zeitaufgelöste Messungen der Elektronen-Populationsdynamik mit 2PPE und die Diskussion der Ergebnisse.

3.1 Stand der Forschung

Es existiert bereits eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der Elektronendynamik und dem Einfluss des Transports auf diese beschäftigen. Messungen der transienten Reflektivität an Gold-Filmen [Bro87, Sua95, Hoh00] zeigten, dass es neben dem diffusiven Wärmetransport durch Elektronen auch einen Anteil durch ballistische Elektronen, d. h. solche, die keine Streuung erfahren haben, gibt. In [Hoh00] wurde eine stark filmdickenabhängige Relaxation beobachtet, die mit einem 2-Temperatur-Modell beschrieben werden kann, wenn man den Transport durch ballistische Elektronen durch eine vergrößerte effektive optische Eindringtiefe des Pumplichts beschreibt. Dabei macht man die Annahme, dass der ballistische Transport nur während der Dauer der optischen Anregung stattfindet.

Bereits durch Schmuttenmaer *et al.* [Sch94] wurde ein Einfluss des Elektronen-Transports auf die mit 2PPE gemessenen Relaxationszeiten von optisch angeregten Elektronen vermutet. Für Gold-Filme wurde mit 2PPE bei verschiedenen Filmdicken in einer Arbeit keine unterschiedliche Relaxationszeit von optisch angeregten Elektronen gemessen [Cao98], während in [Aes96, Aes00] unterschiedliche Relaxationszeiten für dünne Filme und Einkristalle beobachtet worden sind. Zudem wurde in [Aes00] ein deutlich größerer Transport-Effekt in Silber-Filmen als in Gold-Filmen beobachtet, was nicht zweifelsfrei erklärt werden konnte. In beiden Arbeiten wurden die Proben vor der Messung an Luft transportiert. Des Weiteren wurden teilweise epitaktische mit polykristallinen Proben verglichen, obwohl

¹Dieser Strom wird durch einen gleich großen entgegengesetzten Strom der übrigen, nicht angeregten Elektronen, kompensiert, so dass es zu keiner Trennung von Ladungen kommt.

gezeigt worden ist [EA93], dass in polykristallinen Proben der Transport weniger effizient ist.

Knoesel *et al.* [Kno98] hat den Effekt von ballistischem Transport auf die mit 2PPE messbare Relaxationsrate von angeregten Elektronen in Kupfer-Einkristallen berechnet und kommt zu dem Schluss, dass für Energien $E - E_F > 1$ eV der ballistische Transport wie ein zusätzlicher Relaxationskanal mit einer Zeitkonstanten von $\tau_{\text{transp}} = 67$ fs auf die gemessenen Relaxationsraten wirkt. Die mit 2PPE gemessene Relaxationszeit τ_m kann dann unter Verwendung der Matthiessen-Regel aus der Summe der Relaxationsraten durch Streuprozesse ($1/\tau$) und Transport ($1/\tau_{\text{trans}}$) geschrieben werden,

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{trans}}}. \quad (3.1)$$

Diese Relation ist gültig, wenn die Elektronen-Population nicht durch Sekundärelektronen und Kaskaden-Prozesse dominiert wird. Diese Annahme ist am besten für Energien größer $\hbar\nu_1/2$ erfüllt. Da die in [Kno98] gemessenen Relaxationszeiten von der selben Größenordnung wie τ_{trans} sind, sollte sich der Transport deutlich auf diese auswirken. Umgekehrt sollte eine Blockade des Transports in dünnen Filmen zu einem deutlichen Anstieg der Relaxationszeiten führen. Der experimentelle Nachweis durch Messungen an verschiedenen dicken Kupfer-Filmen steht jedoch noch aus. Die einzige solche Messung mit 2PPE durch Cao [Cao96] zeigt erstaunlicherweise keine Filmdickenabhängigkeit der Relaxationszeiten.

Knorren *et al.* [Kno01] haben in einer theoretischen Arbeit mit der Boltzmann-Gleichung in *random-k*-Näherung die Relaxationsraten von Elektronen in Kupfer für zwei Temperaturen (50 und 300 K) berechnet. Sie berücksichtigen sowohl e-e-, e-ph-Streuung, Sekundärelektronen und Auger-Elektronen als auch ballistischen Transport und sehen eine Reduktion der Relaxationszeiten für $T = 50$ K verglichen mit $T = 300$ K, die als Übergang vom diffusiven zum ballistischen Transport interpretiert wird. Als Begründung wird die größere Zahl von e-ph-Streuereignissen bei 300 K angeführt.

Die widersprüchlichen Ergebnisse für Gold-Filme und die vielversprechenden Vorhersagen für Kupfer waren die Motivation, den Effekt des Transports auf die Elektronen-Relaxationszeit in dünnen Cu(111)/Si(111)- 7×7 -Filmen zu untersuchen. Als Substrat wurde p-dotiertes Silizium ausgewählt, da sich einerseits darauf Cu(111)-Filme epitaktisch wachsen lassen [Ped02] und andererseits die Bandlücke in Silizium die optisch angeregten Elektronen im Metallfilm einsperrt, siehe Abb. 3.1. Die Schottky-Barriere (Abstand der Leitungsbandunterkante (CB) zum Fermi-Niveau in der Grenzschicht) hat für Cu/Si den Wert von 0.68 ± 0.05 eV [Ros87], d. h. das Fermi-Niveau des Kupfer-Films ist etwas unterhalb der Mitte der Si-Bandlücke festgelegt („gepinnt“). Elektronen mit Energien $E - E_F \leq 0.68$ eV liegen daher noch im Bereich der indirekten Bandlücke und können den Kupfer-Film nicht verlassen. In der [111]-Richtung des Si-Kristalls gilt dies sogar für Elektronen mit $E - E_F \leq 1.8$ eV.

Die Filmdicken wurden so gewählt, dass sie im Bereich kleiner als die optische Eindringtiefe $\delta = 15$ nm [Pal91] bis zu 3δ liegen, so dass der Übergang von einer homogenen zur inhomogenen Anregung beobachtet werden kann. Stellvertretend für das Limit sehr dicker Filme wurde eine Messung auf einem Cu(111)-Einkristall durchgeführt.

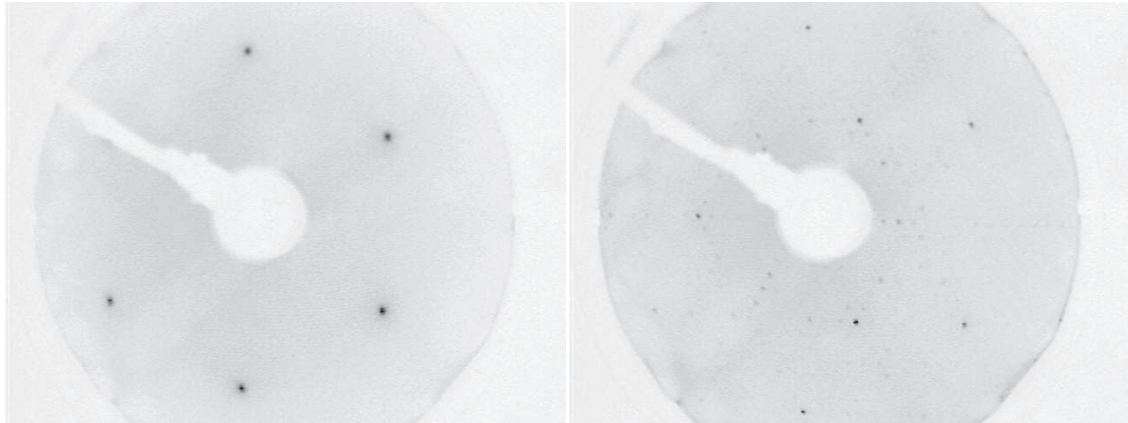


Abbildung 3.2: LEED-Bilder eines Cu(111)/Si(111)-7×7-Films (links) und des Si(111)-7×7 Substrats (rechts) bei einer Primärenergie von 200 eV.

3.2 Präparation der Kupfer-Filme

Die Präparation und Vermessung der Proben erfolgte *in situ*, d. h. im Ultrahochvakuum ohne Transfer an Luft. Um ein epitaktisches Wachstum der Kupfer-Filme zu erreichen, muss das Silizium-Substrat so präpariert werden, dass die Si(111)-7×7-Überstruktur [Sch59] vorliegt [Bec89, Tel86, Yan94]. Hierzu wurde der Silizium-Wafer (Bor-dotiert (p-Typ), spezifischer Widerstand 15 Ωcm) nach dem Einschleusen in das Magazin über Nacht bei ca. 120°C ausgegast, um Wasser von Probe und Probenträger zu desorbieren. Anschließend wurde die Probe in die Präparationskammer eingeschleust und ca. 2 bis 3 Stunden bei 500°C ausgegast. Währenddessen wurde der Manipulator mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um ein Überhitzen des Probenträgers zu vermeiden. Nach dem Ausgasen wurde die Oxidschicht des Si-Wafers durch kurzes Hochheizen auf 1000°C desorbiert und anschließend die Probe mehrere Male kurz auf 1200°C hochgeheizt, bis der Druck bei 1000°C kleiner als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar war. Die Si(111)-7×7-Rekonstruktion wurde dann durch langsames Abkühlen von 1000°C auf 700°C (Abkühlrate 1 K/s) erreicht. Zum Ausheilen eventueller Defekte wurde die Probe noch für ca. 10 min bei 700°C belassen, bevor sie zum Aufdampfen der Kupfer-Filme auf 200 K abgekühlt wurde. Der Druck war während dieser Präparation bei Temperaturen von 1000°C und darunter typischerweise besser als $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Die Kupfer-Filme wurden mit einem kommerziellen Elektronenstrahl-Verdampfer aus einem Wolfram-Tiegel heraus verdampft. Hierzu wurde Kupfer-Draht der Reinheit 99.9999% (Alfa Aesar „Puratronic“) verwendet. Die Aufdampftrate betrug je nach Filmdicke zwischen 1 und 6 $\text{\AA}/\text{min}$ und wurde mit einer Quarz-Waage während des Aufdampfens überprüft.² Anschließend wurden die Kupfer-Filme wenige Minuten bei 300 K ausgeheilt, so dass scharfe hexagonale Beugungsmuster im LEED-Bild zu sehen waren (siehe Abb. 3.2).

²Der Quarz wurde hierfür so hinter der Probe positioniert, dass er noch vom Atom-Strahl getroffen wurde.

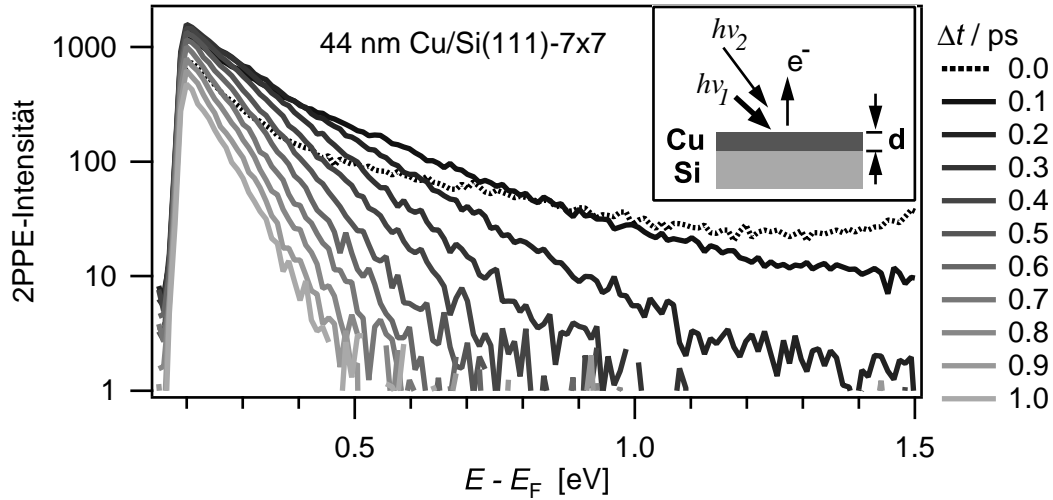


Abbildung 3.3: 2PPE-Spektren eines 6 nm dicken Cu(111)/Si(111)-7×7-Films bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten Δt für Photonenenergien von $h\nu_1 = 2.35$ eV und $h\nu_2 = 4.70$ eV.

3.3 Ergebnisse

Die Messungen der Elektronendynamik in den Kupfer-Filmen mit der 2PPE wurden bei 300 K Proben­temperatur durchgeführt, Abb. 3.3 zeigt rechts oben ein Schema des Messanord­nung. Pump- und Probe-Strahlen hatten Photonenenergien von 2.35 eV und 4.70 eV, in der Einfallsebene polarisiert, mit Pulslängen von 55 fs (FWHM). Die absorbierte Pump-Flu­enz betrug ca. $30 \mu\text{Jcm}^{-2}$, abgeschätzt durch Messung der eingehenden und reflektier­ten Leistung und der ungefähren Fokusgröße anhand der Transmission durch eine Loch­blende. Dies entspricht etwa einer Anregungsdichte von 10^{-3} Elektronen/Atom.

Die Wahl der Photonenenergien erfolgte nach folgenden Gesichtspunkten: Die d-Bänder von Kupfer liegen ca. 2 eV unterhalb des Fermi-Niveaus, somit ist die optische Absorption erst ab 2 eV nennenswert (darunter ca. 2%). Deshalb wurden die Messungen mit einer Pump-Photonenenergie von $h\nu_1 = 2.35$ eV durchgeführt. Weil zum Zeitpunkt der Mes­sun­gen die Multi-Hit Elektronik zur Flugzeitmessung noch nicht existierte, konnten nur kleine Photoelektronen-Zählraten (bis max. 20 kHz) verarbeitet werden (vgl. Abschnitt 2.3.6). Aus diesem Grund musste die Probe-Photonenenergie so gewählt werden, dass es nicht zur direkten Ein-Photonen-Photoemission kommt, d. h. $h\nu_{\text{Probe}} < \Phi$. Das be­deutet, dass die Dynamik der Elektronen und Löcher in der Nähe des Fermi-Niveaus nicht gemessen werden konnte und somit leider auch eine Auswertung der Überschuss-Energie im Elektronensystem, wie in Abschnitt 2.7.2 beschrieben, nicht möglich ist. Als Kompro­miss zwischen tolerierbarer Zählrate und möglichst großem Informationsgehalt wurde eine Probe-Photonenenergie von $h\nu_2 = 4.70$ eV gewählt, so dass bei einer Austrittsarbeit von $\Phi_{\text{Cu}} = 4.95$ eV die Elektronendynamik bis hinunter zu Energien von $E - E_F = 0.25$ eV beobachtet werden konnte.

Abbildung 3.3 zeigt die 2PPE-Spektren eines 6 nm dicken Cu(111)/Si(111)-7×7-Films für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten Δt . Die gepunktete Linie zeigt ein Spek-

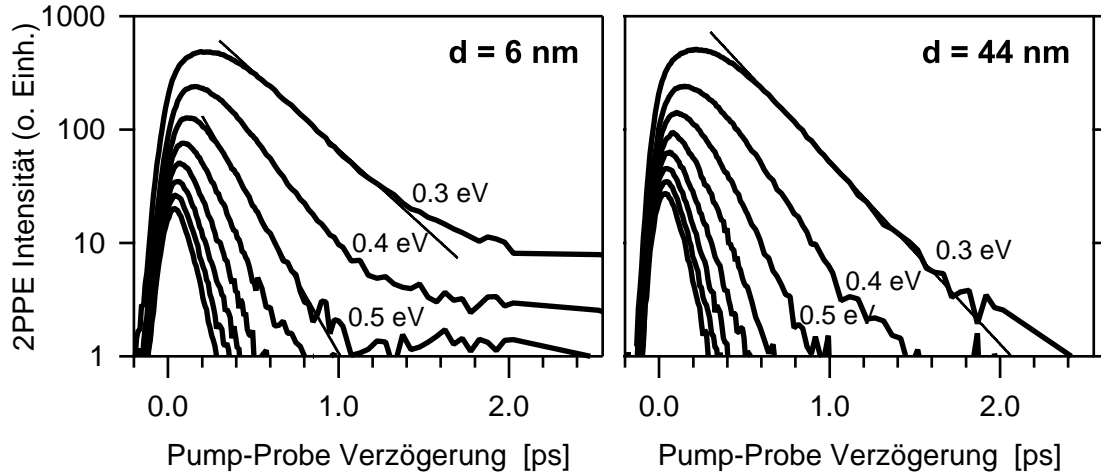


Abbildung 3.4: Kreuzkorrelationskurven für Cu(111)/Si(111)-7×7 -Filme von 6 nm Dicke (links) und 44 nm Dicke (rechts). Die Elektronenpopulation wurde jeweils in Energieintervallen von 50 meV Breite zentriert um die angegebenen Werte oberhalb der Fermi-Energie ermittelt (nur jede zweite Kurve ist dargestellt). Die durchgezogenen Linien sind an die Daten angepasste Modellfunktionen nach Gl. 1.50. Das kleine Bild in der Mitte zeigt das Messprinzip.

trum vor der Anregung ($\Delta t = -0.5$ ps). Der exponentielle Ausläufer der Fermi-Dirac-Verteilung zeigt sich hier als linearer Abfall zu hohen Energien.

Die mit der 2PPE gewonnenen Daten werden im Sinne der Kreuzkorrelation ausgewertet (Abschn. 1.5.9). Das heißt, man betrachtet die Populationsdynamik der Elektronen oberhalb der Fermi-Energie für Energieintervalle mit einer Breite von 50 meV. Die Kreuzkorrelationskurven für einen 6 nm dünnen und einen 44 nm dicken Film sind in Abb. 3.4 logarithmisch dargestellt, wobei der Klarheit wegen nur jede zweite Kurve dargestellt ist. Die Zentren der jeweiligen Energieintervalle sind an den Kurven notiert und haben deshalb Abstände von 100 meV.

Qualitativ sieht man in Abb. 3.4, dass die Populationsdynamik umso schneller ist, je weiter die Energie oberhalb des Fermi-Niveaus liegt und dass nach einem anfänglichen Maximum die Population exponentiell abnimmt. Die beobachtete Populationsdynamik bei einer bestimmten Energie wird bestimmt durch e-e-Streuung, e-ph-Streuung und Transport aus dem Detektionsvolumen heraus. Die e-e-Streureate wird bestimmt durch die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung und den zur Verfügung stehenden Phasenraum, welcher vom Abstand zum Fermi-Niveau abhängt [Ech00]. Durch die e-e-Streuung werden allerdings auch Elektronen von unterhalb der Fermi-Energie nach oberhalb gestreut (sog. Sekundärelektronen) und erhöhen somit dort die Population. Ebenso gelangen Elektronen durch e-e- und e-ph-Streuung von höheren Energieniveaus in tiefere. Je näher das betrachtete Energieintervall am Fermi-Niveau liegt, desto mehr angeregte Elektronen können von höheren Energien herunter relaxieren und desto mehr Streuprozesse sind dazu nötig. Dies führt dazu, dass das Maximum der Population nicht am Zeitnullpunkt, sondern erst zu späteren Zeiten erreicht wird, und zwar umso später, je näher das betrachtete Energie-

intervall am Fermi-Niveau ist (s. Abb. 3.4). Das Modellieren solcher Kaskaden-Prozesse erfordert im Prinzip ein Ratengleichungsmodell für alle Zustände des Leitungsbands. Allerdings ist es fraglich, ob die so gewonnenen Raten die Einsicht vertiefen, wenn man bedenkt, dass die e-ph-Streuung, der Transport und die Bandstruktur gleichfalls die Elektronendynamik beeinflussen.

Aus diesem Grund wird ein einfacherer Weg beschritten und die gemessenen Kreuzkorrelationskurven durch Gl. 1.50 beschrieben. Dabei macht man die Annahme, dass eine Zunahme der Population nur durch Lichtabsorption erfolgt und die Abnahme nicht durch andere optisch angeregte Elektronen beeinflusst wird. Das heißt man befindet sich im Limit der Einzelelektronanregung, was bei der verwendeten Anregungsdichte vernünftig ist. Eine weitere Voraussetzung sind ausreichend hohe Zwischenzustandsenergien. Ausreichend hoch bedeutet, dass es keine Elektronen mit höherer Energie geben darf, was für genügend hohe Verzögerungszeiten in der Regel erfüllt ist (vgl. Abb. 3.4). Die Funktion Gl. 1.50 wird daher im Bereich der exponentiellen Abnahme an die Daten angepasst (Linien in Abb. 3.4).

Die Pump-Probe-Kreuzkorrelation I_{XC} in Gl. 1.50 stellt die Instrumentfunktion des Experiments in der Zeitdomäne dar und wurde aus dem 2PPE-Signal des besetzten Oberflächenzustands der Cu(111)-Oberfläche gewonnen.³ Im Argument der Exponentialfunktion in Gl. 1.50 steht die Populations-Lebensdauer bzw. Relaxationszeit $\tau = \Gamma_0/\hbar$. Trägt man die so gewonnenen Relaxationszeiten für die verschiedenen Filmdicken gegen den Energieabstand zum Fermi-Niveau auf, erhält man Abb. 3.5. Dieses Ergebnis wird nun im folgenden Abschnitt diskutiert.

3.4 Diskussion

Man sieht in Abb. 3.5, dass mit abnehmender Filmdicke die Relaxationszeiten länger werden. Dieser Effekt kann durch zwei Prozesse erklärt werden: Zum einen wirkt bei zunehmender Filmdicke der Transport als Verlustkanal an der Oberfläche (Transport-Effekt). Zum anderen kann in dünnen Filmen die Quantisierung der Elektronenzustände zu einem reduzierten Phasenraum führen und auf diese Weise die Relaxation verlangsamen. Allerdings wurden in den Photoemissionsspektren keine Hinweise auf Quantentrogzustände gefunden, so dass dieser Effekt nicht sehr stark sein kann. Pedersen *et al.* sehen selbst in direkter Photoemission nur sehr schwach ausgeprägte Maxima der Quantentrogzustände [Ped02]. Streuung an Defekten kann den Elektronen-Transport beeinträchtigen. Da aber alle Filme unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden, ist es unwahrscheinlich, dass die filmdickenabhängige Relaxationszeiten durch Elektron-Defekt-Streuung verursacht worden sind. Die Schlussfolgerung ist daher, dass der Elektronen-Transport für die schnelleren Relaxationszeiten mit wachsender Schichtdicke und im Einkristall verantwortlich ist.

³Da der Oberflächenzustand in einer Bandlücke liegt, gibt es für den 2-Photonen-Prozess keinen realen Zwischenzustand, d. h. der Übergang erfolgt instantan. Somit entspricht das Kreuzkorrelations-Signal dieses Oberflächenzustands gerade der Kreuzkorrelation von Pump- und Probe-Puls, d. h. der zeitlichen Auflösung des Experiments [Her96].

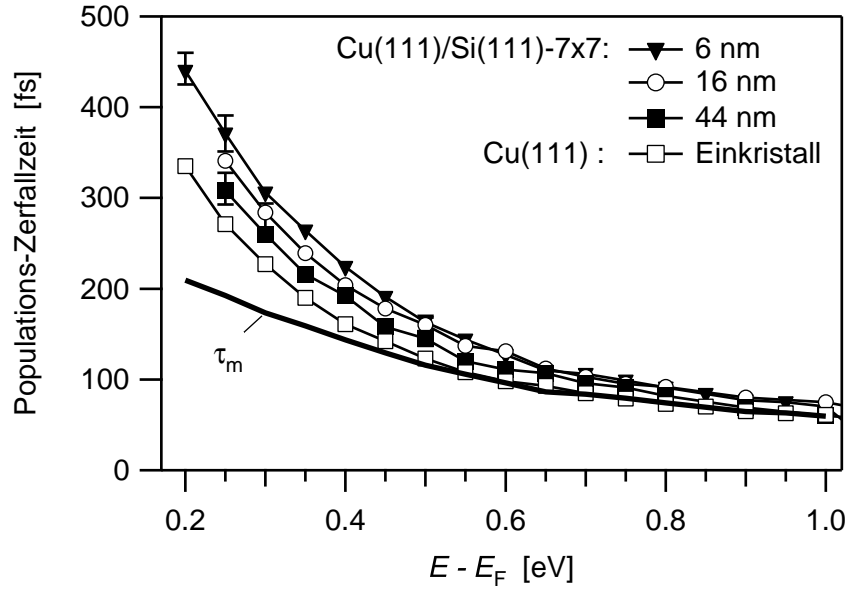


Abbildung 3.5: Zerfallszeiten der Elektronenpopulation in Kupfer-Filmen verschiedener Dicke sowie in einem Kupfer-Einkristall. Die Werte wurden durch Anpassen der Modellfunktion Gl. 1.50 an die Kreuzkorrelationskurven in Abb. 3.4 ermittelt. Die durchgezogene Linie zeigt die nach Gl. 3.1 berechnete Relaxationszeit für einen Cu(111)-Einkristall.

Man kann versuchen, den Transport-Effekt in der Lebensdauer gemäß Gl. 3.1 durch eine effektive Relaxationszeit τ_{trans} auszudrücken. Für die echte Lebensdauer τ werden die Werte des dünnsten Filmes ($d = 6$ nm) eingesetzt, da für diesen der Beitrag des Transport-Effekts zu den gemessenen Relaxationszeiten am geringsten sein sollte. Das heißt, für diesen Film kann die Populations-Zerfallszeit tatsächlich als Quasiteilchen-Lebensdauer interpretiert werden. Der zusätzliche Relaxationskanal ($1/\tau_{\text{trans}}$) in Gl. 3.1 führt dazu, dass die gemessene Populations-Lebensdauer τ_m stets kleiner ist als τ . Die effektive Transport-Relaxationszeit wird bestimmt, indem τ_{trans} so variiert wird, dass τ_m die Daten (\square) für den Einkristall (maximaler Transport-Effekt) möglichst gut reproduziert. Dabei wird eine Übereinstimmung von τ_m mit den Relaxationszeiten des Einkristalls bei hohen Energien angestrebt, denn nahe am Fermi-Niveau erwartet man keine Übereinstimmung, weil die dort vorhandenen Sekundär- und Kaskadenelektronen in Gl. 3.1 nicht berücksichtigt werden. In Abb. 3.5 ist τ_m als durchgezogene Linie für $\tau_{\text{trans}} = 400$ fs eingezeichnet. Die Kurve ist in Übereinstimmung mit den Relaxationszeiten des Einkristalls für Energien $E - E_F > 0.4$ eV.

Diese effektive Transport-Relaxationszeit von $\tau_{\text{trans}} = 400 \pm 100$ fs ist etwa einen Faktor 6 größer als der in [Kno98] bestimmte Wert von $\tau_{\text{trans}} = 67$ fs für die Cu(111)-Oberfläche. Der Transport scheint also hier weitaus weniger effektiv zu sein als in der früheren Arbeit. Folgende Gründe können dafür angeführt werden: (i) Knoesel [Kno98] simuliert rein ballistischen Transport, der effektiver ist als diffusiver Transport. Diese Tatsache wird auch in der Temperaturabhängigkeit bei Knorren *et al.* [Kno01] deutlich: bei tiefen Tem-

peraturen, wenn e-ph-Streuung unterdrückt ist, dominiert der ballistische Transport. Die Messungen dieser Arbeit sind aber bei 300 K gemacht worden, so dass e-ph-Streuung nicht vernachlässigt werden kann und der Transport vorwiegend diffusiv sein sollte. (ii) Der in Abb. 3.5 gezeigte Energiebereich liegt unterhalb $h\nu_1/2 = 1.2$ eV und somit sind Sekundär- und Kaskadenelektronen nicht vernachlässigbar.

Abschließend möchte ich die Aufmerksamkeit auf eine Besonderheit in der Relaxation bei sehr dünnen Filmen lenken. Für den 6 nm Film beobachtet man für kleine Energien oberhalb E_F einen doppelt-exponentiellen Zerfall (Abb. 3.4, links, $E - E_F \leq 0.4$ eV) mit einer Zeitkonstanten von 4.0 ± 0.5 ps für die langsame Komponente. Die Erklärung dafür ist folgende: Auf der Pikosekunden-Zeitskala hat das Elektronensystem sowohl intern als auch mit dem Gitter ein thermisches Gleichgewicht erreicht. Betrachtet man die in Frage kommenden Photoemissions-Spektren (Abb. 3.3), so sieht man, dass man bei diesen Energien bereits den exponentiellen Ausläufer der Fermi-Dirac-Verteilung sieht. Das bedeutet, dass in dünnen Filmen nach ca. 2 ps die Temperatur höher ist als in dicken Filmen, was man auch erwartet, da dort der elektronische Transport ins Volumen durch die Bandlücke des Substrats verhindert wird. Als Mechanismus, der die Abnahme mit einer Zeitkonstanten von 4.0 ps erklären kann, verbleibt somit nur noch die Phononen-Wärmeleitung, welche in Silizium sehr effizient ist (Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{\text{Si},300\text{K}} = 1 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Gla64] gegenüber $\lambda_{\text{Cu},300\text{K}} = 4 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [Stö94]).

Fazit

Die 2PPE-Messungen an epitaktischen Cu(111)-Filmen verschiedener Dicke bei $T = 300$ K zeigen, dass die Relaxationszeiten der Elektronenpopulation abhängig von der Filmdicke sind und widerlegen damit den experimentellen Befund in [Cao96]. Die Relaxation ist bei dünnen Filmen am langsamsten und steigt mit der Filmdicke, wobei an Einkristallen die schnellste Relaxation gemessen wurde. Dieses Verhalten wird erklärt durch zunehmend effizient werdenden Transport der optisch angeregten Elektronen aus dem Detektionsvolumen heraus, wenn die Filmdicke größer wird als die optische Eindringtiefe. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit Messungen an Gold-Filmen [Aes00], obgleich in der vorliegenden Arbeit die Unterschiede zwischen dem dünnen Film und dem Einkristall nicht so ausgeprägt sind.

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 $0.4 \text{ eV} \leq E - E_F < 1 \text{ eV}$. Dieser Wert ist etwa einen Faktor 6 größer als der zuvor in [Kno98] bestimmte. Der Grund hierfür liegt in der diffusiven Natur des Transports bei $T = 300$ K, während die Rechnungen in [Kno98] einen rein ballistischen Transport implizieren (entsprechend $T = 0$ K). Ein zweiter Grund für einen reduzierten Transport-Effekt können Sekundär- und Kaskadenelektronen sein, die verstärkt im hier untersuchten Energiebereich in der Nähe des Fermi-Niveaus auftreten.

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-

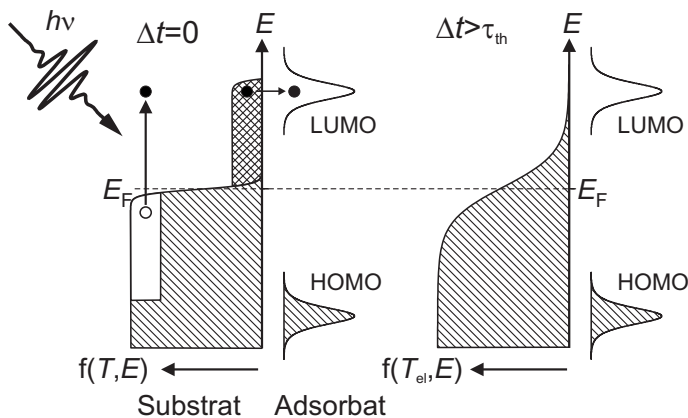


Abbildung 4.1: Energieschemata einer Metalloberfläche mit Adsorbat-zuständen HOMO und LUMO. Links eine nicht-thermische Elektronenverteilung, wie sie direkt nach einer optischen Anregung vorliegt. Rechts eine thermische Verteilung, die sich nach einer Thermalisierungszeit τ_{th} einstellt.

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⁻/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⁻/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]

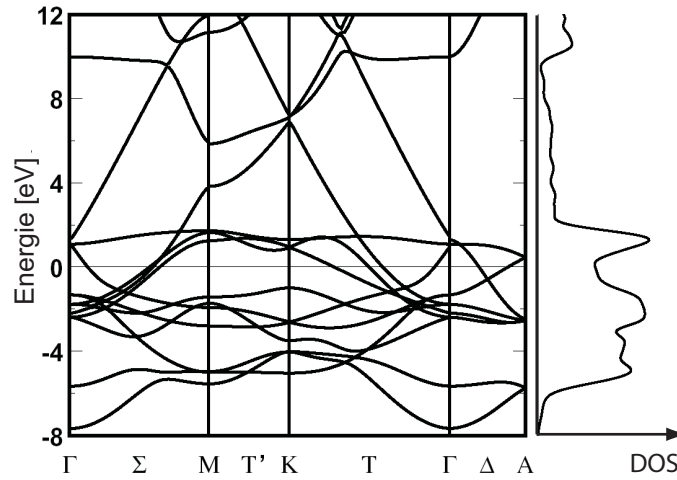


Abbildung 4.2: Berechnete Volumen-Bandstruktur von Ruthenium, bezogen auf die Fermi-Energie. Rechts: totale Zustandsdichte. Die [0001]-Richtung entspricht ΓA . Nach [Sei02a].

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 ΓA . 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 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) D₂O 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⁺-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 Photonenenergien¹ 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

¹Die Vervielfachung der Fundamentalen auf 6 eV war zu diesem Zeitpunkt noch nicht aufgebaut.

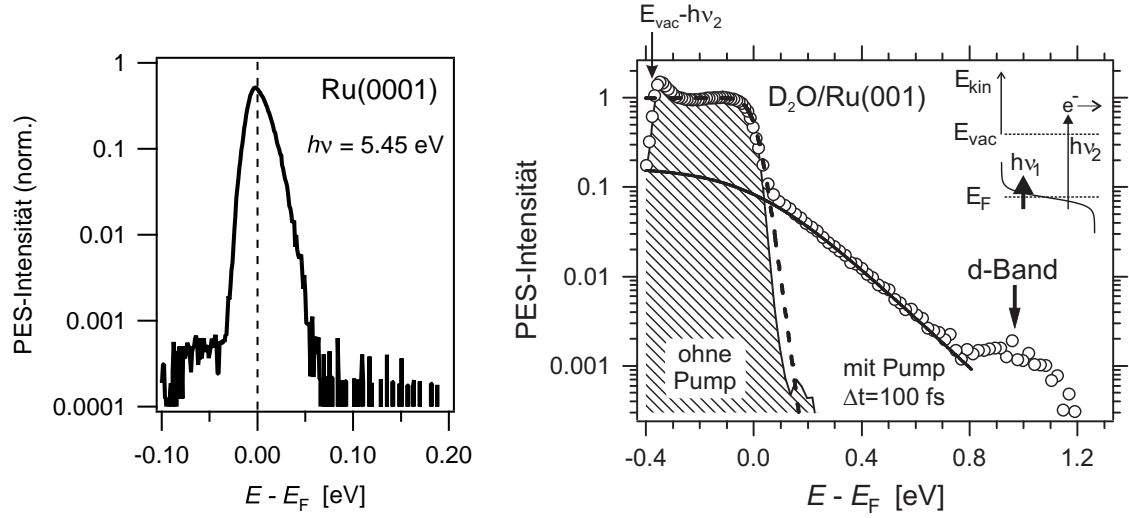


Abbildung 4.3: Photoemissionsspektren, Links: reine Ru(0001)-Oberfläche abgefragt mit $h\nu_2 = 5.45$ eV (s-pol.). Rechts: 1 BL D₂O/Ru(0001)-Oberfläche abgefragt mit $h\nu_2 = 4.58$ eV (s-pol.), ungepumpt (schraffierte Fläche), sowie 100 fs nach Anregung, gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV, $F_{abs} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$ (o). Zur Bedeutung der Linien siehe Abschn. 4.3.1.

Bilage² (BL) D₂O 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 $580 \mu\text{Jcm}^{-2}$. 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-Bändern³ 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 $F_{abs} = 420 \mu\text{Jcm}^{-2}$ gemacht. Diese ist im oberen Teil der Abbildung 4.4 zu sehen und sollte mit den Spektren der D₂O/Ru(0001)-Oberfläche im unteren Teil der Abbildung verglichen werden. Abgesehen

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

³In 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.

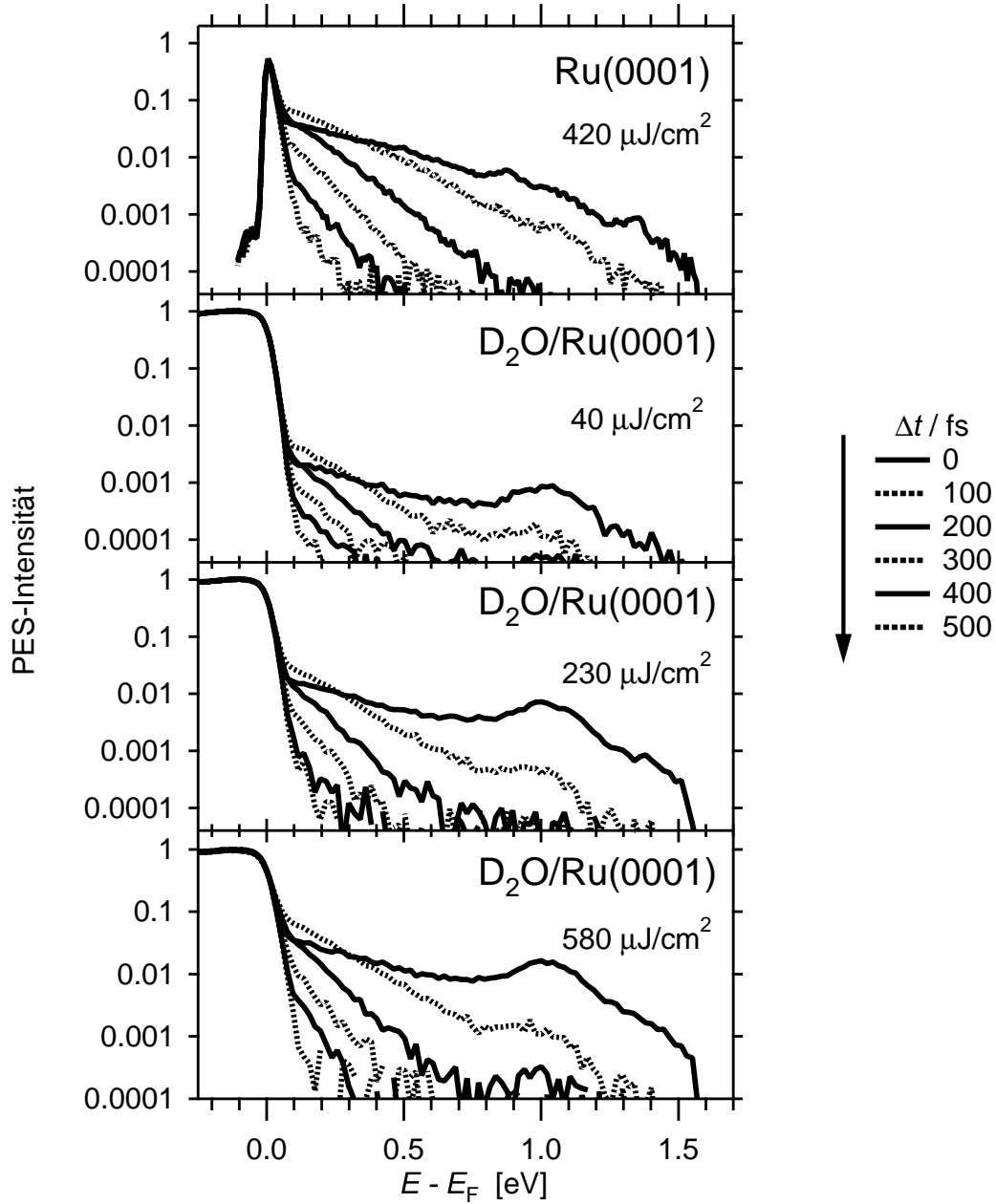


Abbildung 4.4: Spektren der zeitaufgelösten Photoemission für die reine Ru(0001)-Oberfläche (oben) und die 1 BL $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche (darunter) für verschiedene absorbierte Pump-Fluenzen, gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV. Man sieht, dass bei höherer Fluenz ein größerer Anteil 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 $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ -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 Bildladungszuständen⁴ ermöglicht, und das etwas deutlichere Maximum der schwach dispergierenden unbesetzten d-Bänder bei $E - E_F = 1$ eV für die Messungen von D₂O/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 D₂O/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 D₂O/Ru(0001)-Oberfläche auf die reine Oberfläche übertragbar sind.

Im Folgenden werden die Messungen der D₂O/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 hinstreuen 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 μ parametrisieren. Das Ziel ist nun, die Nichtgleichgewichts-Spektren durch eine Funktion mit möglichst kleinem Parametersatz zu beschreiben. Betrachtet man Abb. 4.3 und Abb. 4.4, so 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

⁴Bildladungszustände 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.

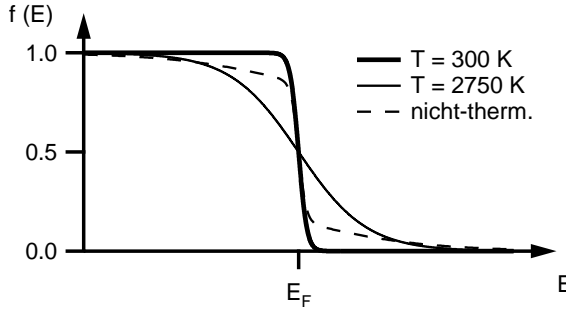


Abbildung 4.5: Elektronen-Verteilungsfunktionen: Fermi-Dirac-Funktion mit $T = 300$ K (dicke Linie) und $T = 2750$ K (dünne Linie). Gestrichelte Linie: Verteilungsfunktion im Nichtgleichgewicht, gemäß Gl. 4.1. Die Verteilungsfunktion berücksichtigt thermische Elektronen mit einer Temperatur $T_{\text{el}} = 300$ 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.

[Her02].

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 beschreiben lässt als Linearkombination einer nicht-thermalisierten Elektronenverteilung und einer thermalisierten Elektronenverteilung. Letztere kann durch eine Fermi-Dirac-Verteilung $f(E, T_{\text{el}})$ mit einer Temperatur T_{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_{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_{el} der thermalisierten Elektronen.
- Die Quasi-Temperatur T_{nt} der optisch angeregten Elektronen.
- Das chemische Potential μ .
- 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

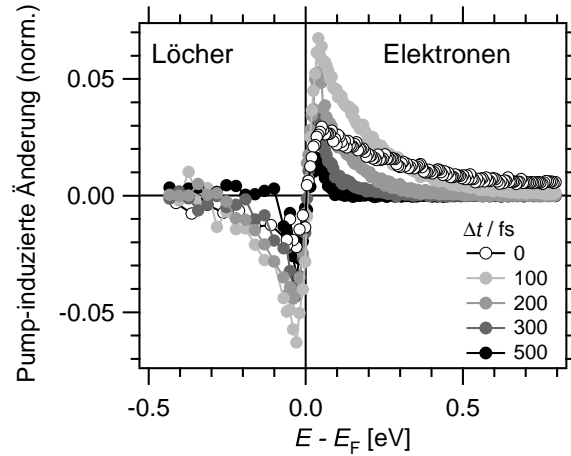


Abbildung 4.6: Pump-induzierte Änderung der Elektronenverteilung in 1 BL D₂O/Ru(0001), gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV, $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$, ermittelt durch Subtraktion der thermalisierten Fermi-Dirac-Verteilung bei negativen Verzögerungszeiten von den Spektren in Abb. 4.4. Das hohe Rauschen unterhalb von E_F wird durch den großen Untergrund der nicht angeregten Elektronen bei $E < E_F$ verursacht.

Löcher unterhalb E_F . Eine entsprechende Datenanalyse für das Spektrum in Abb. 4.3 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 (○) 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

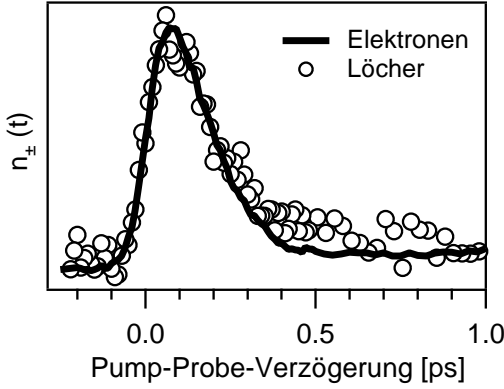


Abbildung 4.7: Pump-induzierte Änderung der Elektronen- und Löcher-Zahl in 1 BL D₂O/Ru(0001), gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV, $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Ermittelt nach Gleichung 4.2.

100 fs dazu, dass sich der Schwerpunkt der Elektronenverteilung in Richtung Fermi-Niveau verschiebt (hellgraue Kreise, Abb. 4.6).

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.⁵ 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.

⁵Das Maximum bei 1 eV in Abb. 4.3 ist eine Ausnahme.

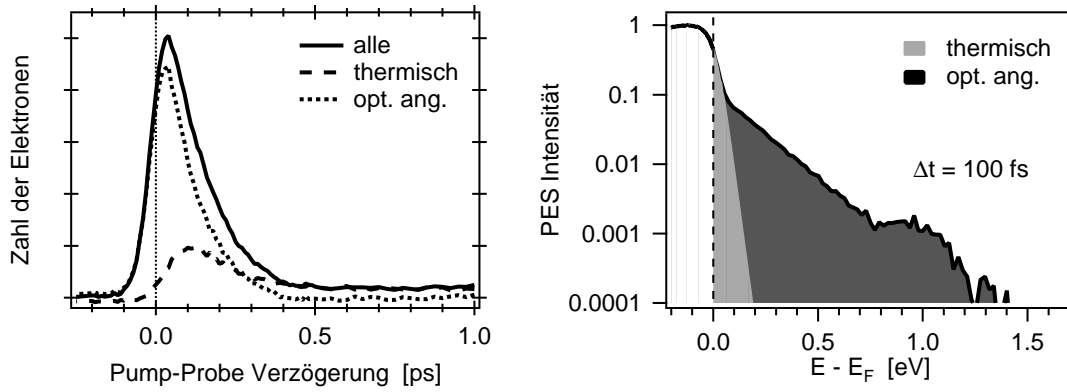


Abbildung 4.8: Links: Transiente Zahl der Elektronen oberhalb E_F , aufgeschlüsselt in einen thermischen Anteil (gestrichelte Linie) der durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden kann (hellgrau im rechten Bild) und den Anteil der optisch angeregten Elektronen (gepunktete Linie, dunkelgrau 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 μJcm^{-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 D₂O-bedeckte Ru(0001)-Oberfläche für Pump-Fluenzen zwischen 40 und 580 μJcm^{-2} , sowie unten rechts für die reine Ru(0001)-Oberfläche für eine Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 420$ μJcm^{-2} . Der Anstieg der Energie im Elektronensystem folgt dem Pulsprofil des Pumplichts, da sie auf die Absorption von Photonen zurückgeht.⁶ 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 OPA länger sind. Der Verlauf von $U(t)$ zeigt, dass die Prozesse im Elektronensystem sich

⁶In den beiden unteren Teilbildern ist ein leichter Anstieg des Signals bereits bei ≈ -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.

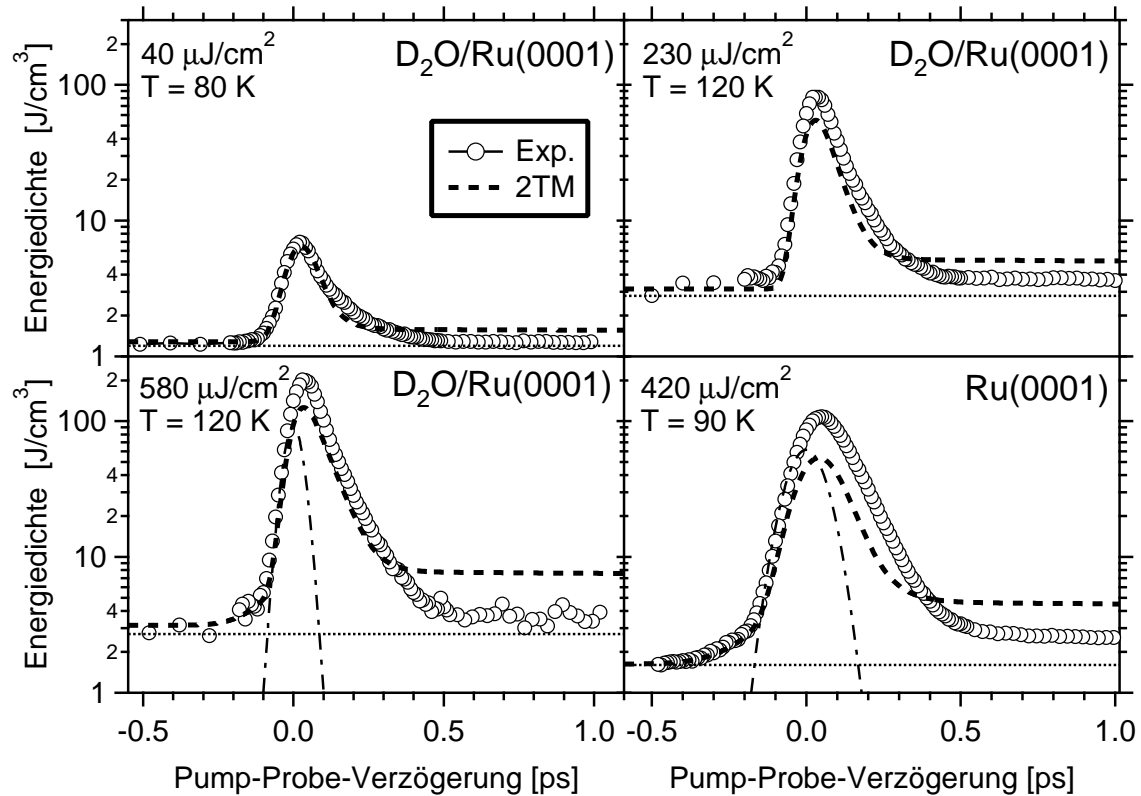


Abbildung 4.9: Transiente Energiedichte im Elektronensystem (\circ) für Ru(0001) und 1 BL $D_2O/Ru(0001)$, extrahiert aus den Messungen in Abb. 4.4 nach Gl. 2.19. Die dicken gestrichelten Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM. Die Strichpunkt-Linien sind die Pump-Probe Kreuzkorrelationskurven 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.

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. 1.4. Es ist bekannt, dass das 2TM nicht geeignet ist, die gesamte Elektronendynamik

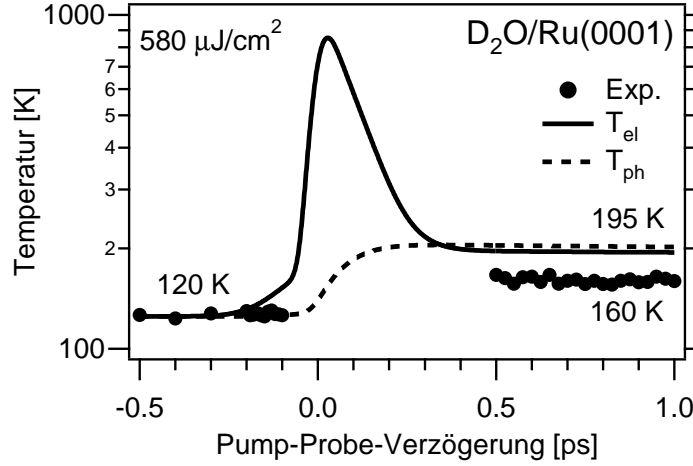


Abbildung 4.10: Transiente Elektronen- und Gittertemperatur in 1 BL $D_2O/Ru(0001)$, gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV, $F_{abs} = 580 \mu Jcm^{-2}$. Kreise: Elektronentemperatur der thermalisierten Elektronen am Fermi-Niveau, extrahiert aus Photoelektronenspektren. Da das Elektronensystem für -100 fs $< \Delta t < 500$ 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).

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_{el} als $U_{2TM} = C_{el}T_{el}/2 = \gamma T_{el}^2/2$ 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 $D_2O/Ru(0001)$ - 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 $40 \mu Jcm^{-2}$ 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_{el} , welche in Abb. 4.10 (●) gezeigt ist. Sie wurde bestimmt durch Anpassen einer Fermi-Dirac-Verteilung an die Daten in einem kleinen Energieintervall $-20 \text{ meV} \leq E - E_F \leq 80 \text{ meV}$ um E_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.⁷

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.

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

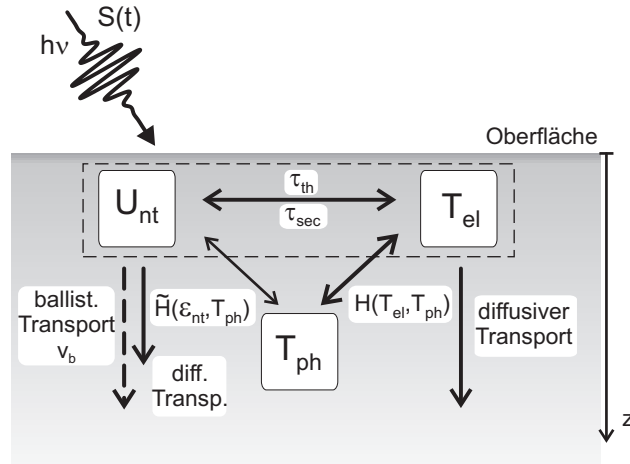


Abbildung 4.11: Schema des erweiterten 2-Temperatur-Modells. Die Elektronen werden durch die Wärmebäder für thermalisierte (Temperatur T_{el}) und optisch angeregte Elektronen (Energiedichte U_{nt}), das Gitter durch die Phononen (Temperatur T_{ph}) repräsentiert. Die Energie des Pump-Pulses $S(t)$ wird 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 (τ_{th}) und Erzeugung von Sekundärelektronen (τ_{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 zusammengekommen 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 (τ_{th}) und (iii) Erzeugung von Sekundär-Elektronen (τ_{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

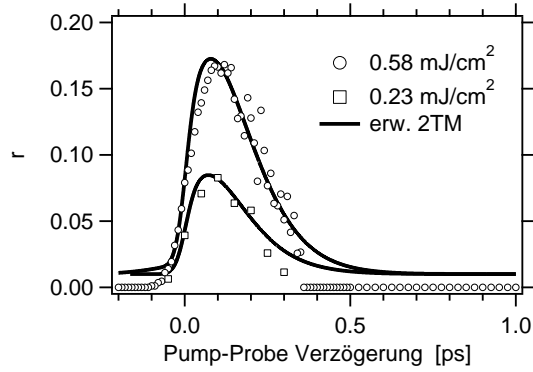


Abbildung 4.12: Anteil $r(z = 0, t)$ der optisch angeregten Elektronen. Werte ermittelt aus Photoelektronenspektren (\circ, \square), Linien: Für das erweiterte 2TM verwendete Transienten.

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.⁸

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

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

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

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

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

⁸Da 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_{el} und optisch angeregte Elektronen U_{nt} aus den jeweiligen Quasi-Temperaturen T_{el} und T_{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_{therm} zum Bad der thermalisierten Elektronen, der mit

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

U_{nt}^1	U_{nt}^2	U_{nt}^3	\dots	U_{nt}^n
T_{el}^1	T_{el}^2	T_{el}^3		T_{el}^n
T_{ph}^1	T_{ph}^2	T_{ph}^3		T_{ph}^n
r^1	r^2	r^3		r^n
E_{ball}^1	E_{ball}^2	E_{ball}^3		E_{ball}^n
E_{ball}^1	E_{ball}^2	E_{ball}^3	\dots	E_{ball}^n
1	2	3		n

z

Abbildung 4.13: Datensatz des erweiterten 2-Temperatur-Modells. Entlang der Oberflächennormalen z werden die Größen U_{nt} , T_{el} , T_{ph} und r mit einem Diskretisierungsintervall von 1 nm gespeichert. Für die Berechnung des ballistischen Transports werden zusätzlich die Anteile der inneren Energie E_{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

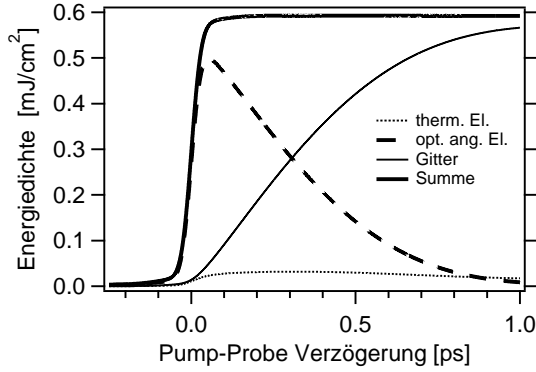


Abbildung 4.14: Energiebilanz des erweiterten 2TM, integriert über das gesamte Simulationsvolumen. Dargestellt ist die Gesamtenergie der drei Bäder: thermalisierte (gepunktet) und optisch angeregte (gestrichelte Linie) Elektronen, sowie Gitter (dünne Linie) und ihre Summe (dicke Linie). Am Zeitnullpunkt 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 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 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 $580 \text{ }\mu\text{Jcm}^{-2}$. 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} 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,

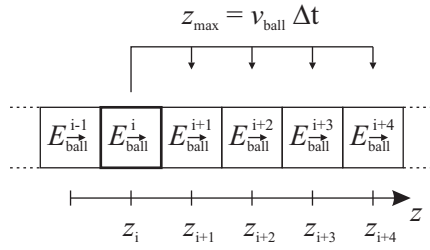


Abbildung 4.15: Berechnung des ballistischen Transports in einem eindimensionalen Gitter mit Zellen z_i . Die Energie $E_{\text{ball},\rightarrow}$ einer Startzelle z_i wird entsprechend der Flugrichtung auf die Nachbarzellen z_{i+1}, z_{i+2}, \dots verteilt. Dies wird für beide Flugrichtungen und alle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

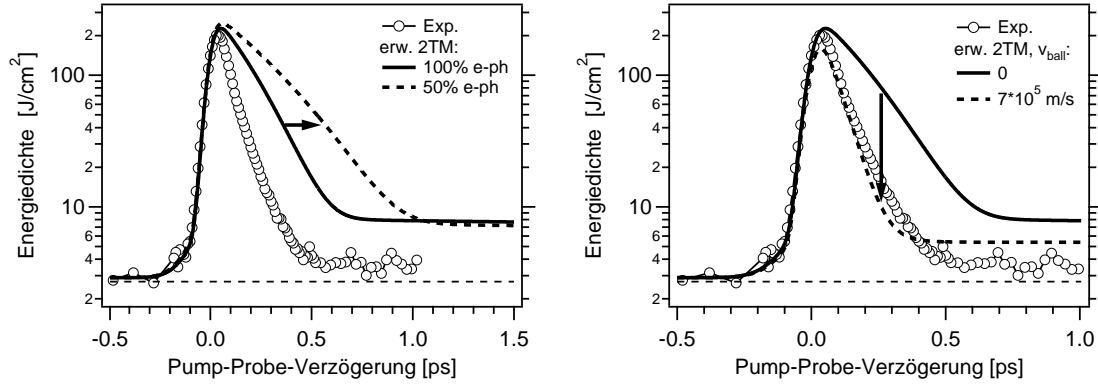


Abbildung 4.16: Transiente Energiedichte im Elektronensystem für 1 BL D₂O/Ru(0001), gepumpt mit $h\nu_1 = 1.55$ eV, $F_{\text{abs}} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Kreise: aus Photoelektronen-Spektren, Linien: Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 2TM. Links: Vergleich zweier Rechnungen mit verschieden 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 $\tau_{\text{sec}} = 130 \text{ ps} \cdot \text{K}$.

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 (o) 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-

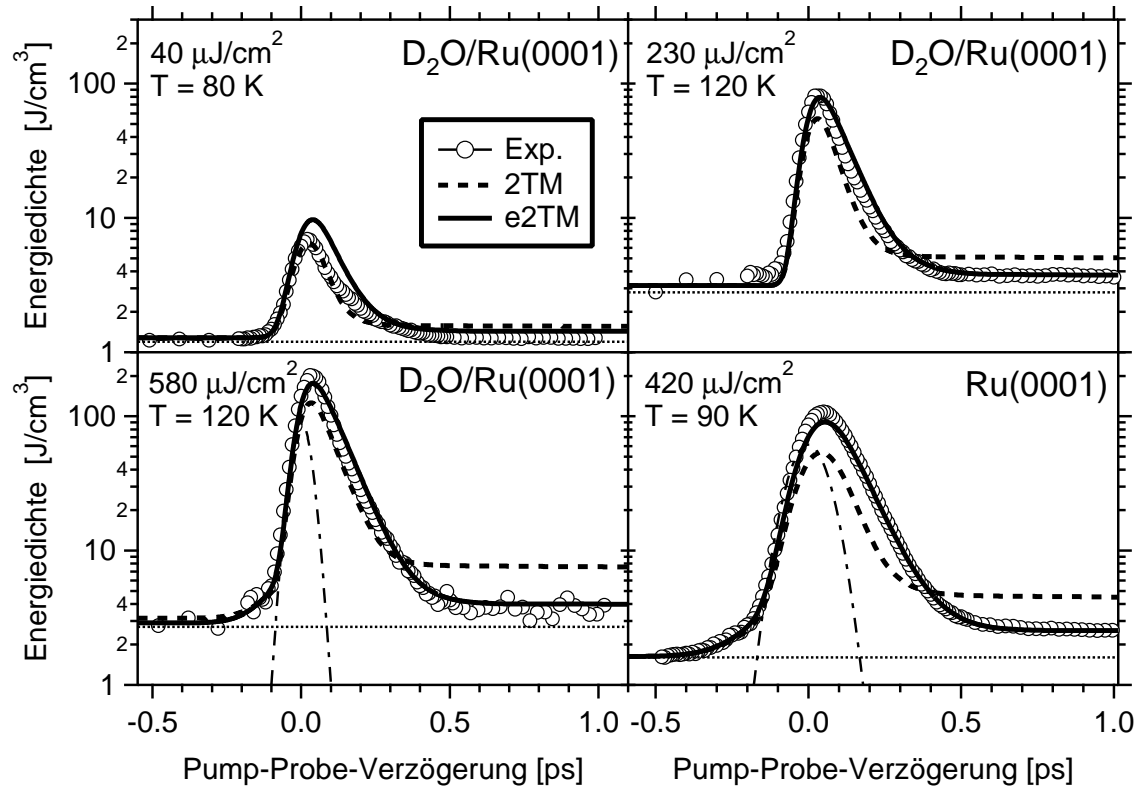


Abbildung 4.17: Transiente Energiedichte im Elektronensystem (o) für Ru(0001) (rechts unten) und 1 BL D₂O/Ru(0001) extrahiert aus Messungen in Abb. 4.4 nach Gl. 2.19. Die gestrichelten Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM. Die durchgezogenen Linien sind Simulationsrechnungen mit dem erweiterten 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 D₂O/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 D₂O-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-

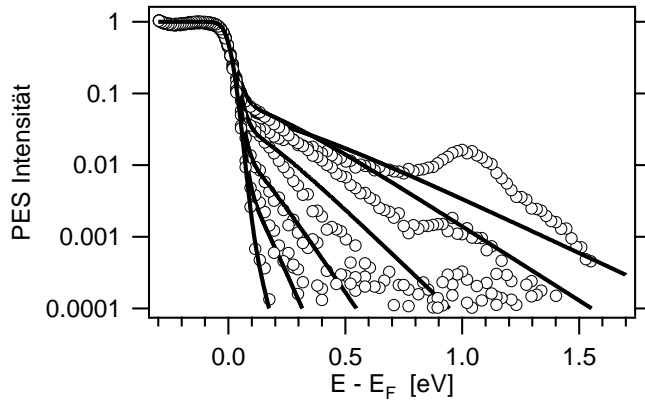


Abbildung 4.18: Gemessene Photoelektronenspektren (o) der 1 BL $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche. Pump-Parameter: $h\nu_1 = 1.55$ eV, absorbierte Fluenz $F_{abs} = 580 \mu J cm^{-2}$. Die Linien zeigen berechnete Spektren aus den Ergebnissen des erweiterten 2TM. Es gehen die Größen r , T_{el} , T_{nt} jeweils 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 ... 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 $T_{ph} = 300$ 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 Elektronenverteilung (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 $\bar{H} = a \cdot H$ 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 D₂O/Ru(0001)-Oberfläche bei einer Pump-Fluenz von $F_{abs} = 580 \mu\text{Jcm}^{-2}$. Die weitgehenden 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 D₂O/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-Streuung⁹, 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 τ_{th} des Elektronensystems und der Streuzeit zur Erzeugung von Sekundärelektronen τ_{sec} .

⁹Bei 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 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 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 der 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

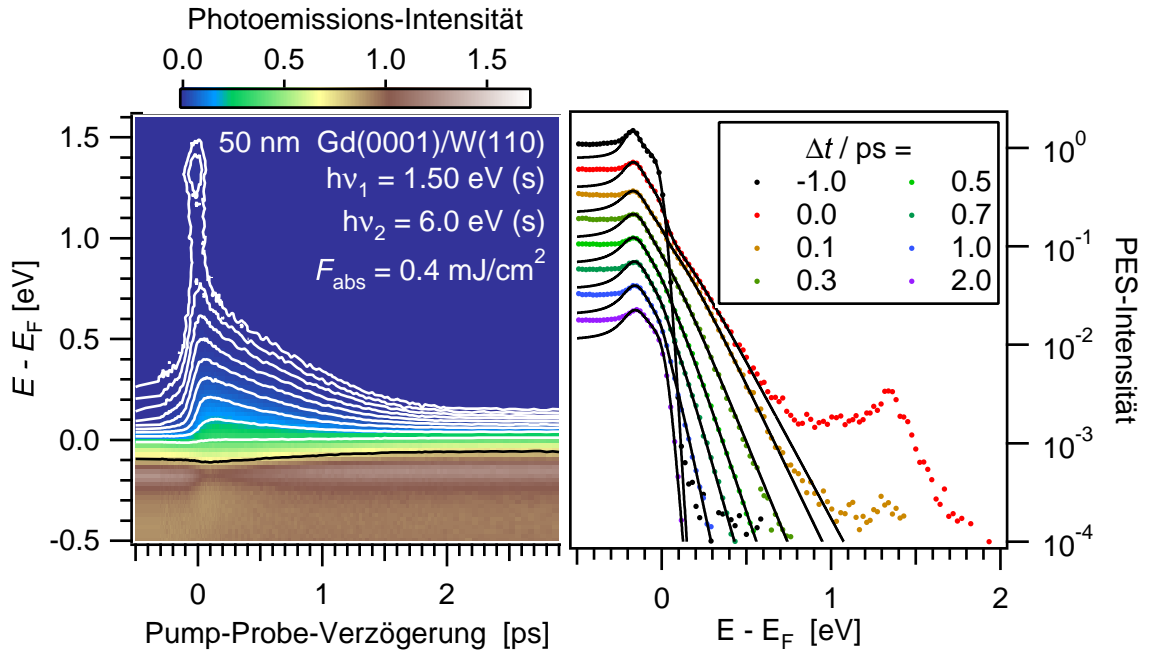


Abbildung 4.19: Links: Datensatz zur zeitaufgelösten Photoemission (in Falschfarbendarstellung analog zu Abb. 2.15) eines 50 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Filmes, gemessen bei $T = 120$ K. Pump: $h\nu_1 = 1.50$ eV, absorbierte Fluenz $F_{\text{abs}} = 0.4$ mJ/cm², Probe: $h\nu_2 = 6.0$ eV (beide s-polarisiert). 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 Δ_2 -Bänder am Γ -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/cm² 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

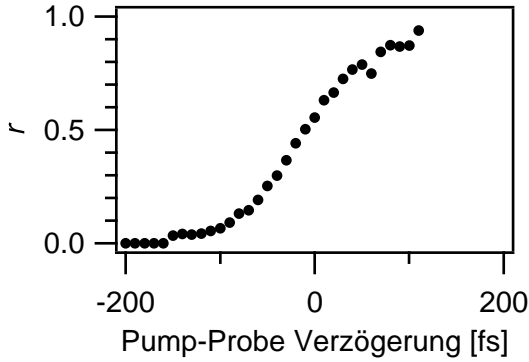


Abbildung 4.20: Auswertung des Anteils der optisch angeregten Elektronen r gemäß Gl. 4.1 für den Datensatz in Abb. 4.19.

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 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 thermalisiert¹⁰ 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.

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

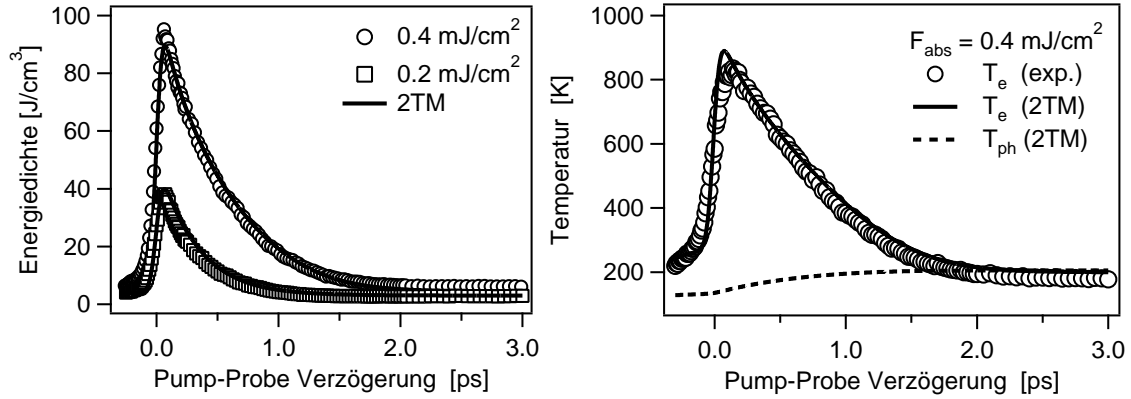


Abbildung 4.21: Links: Transiente Energie im Elektronensystem in den oberen 0.5 nm eines 50 nm Gd(0001)/W(110) Films für verschiedene absorbierte Pump-Fluenzen, extrahiert aus den Daten in Abb. 4.19 und Simulation mit dem 2TM (durchgezogene Linien). Rechts: Transiente Elektronentemperatur (\circ) bestimmt 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_{lat} nach dem Debye-Modell (Gl. 1.21) und des magnetischen Beitrags C_{m} :

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

Für C_{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 γ_{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 γ_{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.¹¹ 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_∞ 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 $g_\infty = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ 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 mJ/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 \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 Δ_2 -Leitungsbänder.

¹¹Prinzipiell ließe sich die transiente Gittertemperatur mit Raman-Streuung oder zeitaufgelöster Elektronenbeugung (TR-LEED) messen. Die Zeitauflösung aktueller Experimente reicht allerdings dafür noch nicht aus [Siw03].

5 Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Gd(0001)/W(110)

Magnetische Materialien sind seit Jahrzehnten technologisch relevant für die Datenspeicherung. Im Rahmen der Miniaturisierung elektronischer Schaltkreise wird zunehmend auch eine Realisierung magnetischer Schaltelemente angestrebt, z. B. Spin-Filter und Spin-Transistoren [Wol01a, All02]. Für diese Anwendungen ist eine möglichst kurze Schaltzeit erforderlich, um als Alternative zu konventionellen elektronischen Schaltungen in Betracht zu kommen. Von fundamentaler Bedeutung ist damit die minimale Zeitdauer, in der sich die Spins einer magnetischen Domäne umdrehen bzw. ein magnetisierter Bereich entmagnetisieren lässt. Die Bestimmung der Entmagnetisierungszeit und die Identifizierung der dabei ablaufenden Prozesse im Ferromagneten Gadolinium (Gd) ist Ziel dieser Untersuchung.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert. Zunächst werden die Eigenschaften, insbesondere die elektronische Struktur von Gadolinium besprochen und Messungen präsentiert, die nicht zeitaufgelöst, aber insofern neu sind, als dass sie besetzte und normalerweise unbesetzte Zustände gleichzeitig in der Photoemission zeigen. In Abschn. 5.2 wird die Präparation der Gd-Filme beschrieben. In Abschn. 5.3 werden Messungen der Elektronendynamik im Leitungsband von 10 nm dünnen Gd(0001)/W(110)-Filmen mit der zeitaufgelösten Photoemission vorgestellt. Die Elektronendynamik im Leitungsband optisch dicker Gd-Filme wurde bereits in Abschnitt 4.6 besprochen. Der darauffolgende Abschnitt stellt die Hauptergebnisse des Kapitels dar, nämlich die zeitaufgelösten Messungen zur (inkohärenten) Magnetisierungsdynamik, wobei der Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche als Sonde verwendet wird. Den Abschluss bildet die Untersuchung kohärenter Anregungen der Gd(0001)-Oberfläche.

5.1 Elektronische Struktur von Gadolinium

Das Lanthanid-Metall Gadolinium ist unterhalb der Curie-Temperatur $T_C = 293$ K ferromagnetisch. In dünnen Filmen unterhalb etwa 10 nm wird die Curie-Temperatur durch *Finite-Size*-Effekte reduziert [Far93]. Im Gegensatz zu den Bandferromagneten Fe, Co und Ni wird in Gd ein großer Teil des gesamten magnetischen Moments $(7.63 \mu_B/\text{Atom})^1$, von den stark lokalisierten Elektronen der halb besetzten 4f-Schale getragen (Abb. 5.1): Die sieben 4f-Elektronen haben ein magnetisches Moment von $\mu = 7\mu_B/\text{Atom}$. Die 5s6d-Elektronen des Leitungsbands werden durch die 4f-Elektronen spinpolarisiert und tragen

¹ $1 \mu_B = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

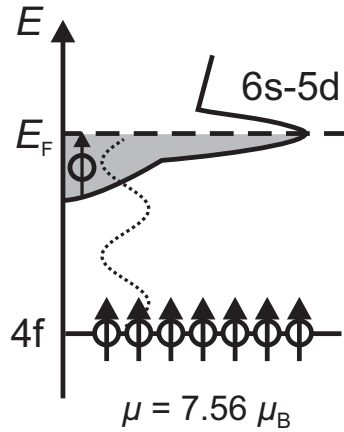


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Elektronensystems in Gadolinium. Gezeigt ist die Zustandsdichte der delokalisierten 5d6s-Leitungsbandelektronen sowie die am Rumpf lokalisierten sieben 4f-Elektronen pro Atom. Die 4f-Elektronen polarisieren die Leitungsbändelektren, die wiederum mit den 4f-Elektronen benachbarter Atome wechselwirken. Dieser indirekte Austausch ist als RKKY-Wechselwirkung bekannt (gepunktete Linie).

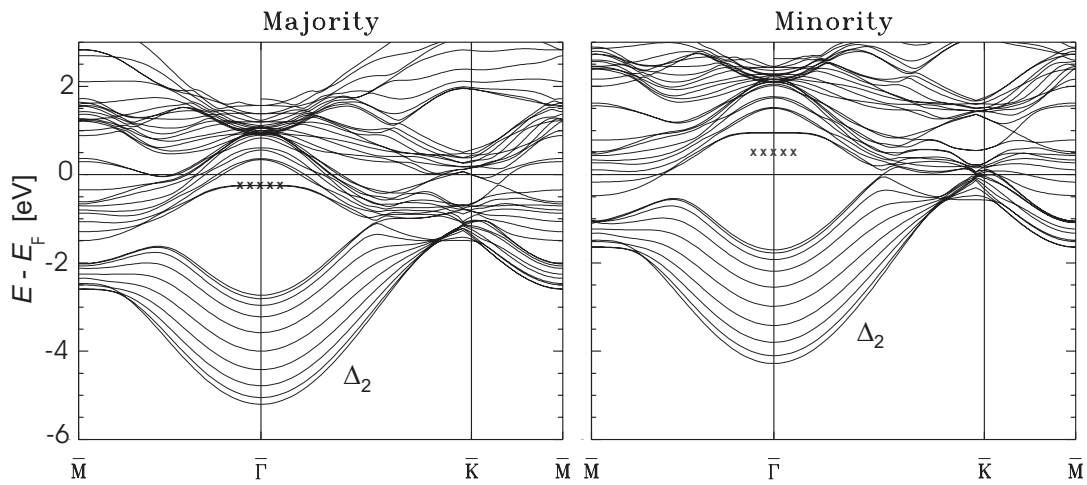


Abbildung 5.2: Bandstruktur der Gd(0001)-Oberfläche bei $T = 0$ K, berechnet mit Dichtefunktionaltheorie (FLAPW, LDA+core Näherung) aus [Kur02]. Links die Majoritäts-Zustände, rechts die Minoritäts-Zustände. Die Komponenten des Oberflächenzustands sind an ihren experimentellen Positionen als Kreuze eingezeichnet. Die 4f-Zustände sind in dieser Darstellung nicht eingezeichnet. Die DFT gibt die Lage besetzter Zustände sehr gut wieder, unbesetzte jedoch nur relativ grob.

$0.63 \mu_B/\text{Atom}$ bei [Roe75]. Die halb gefüllte 4f-Schale trägt ausschließlich Spin-Momente, welche aufgrund der Hundschen Regel im Grundzustand alle parallel ausgerichtet sind. Das Bahn-Moment verschwindet ($S = 7/2, L = 0$). Wegen des geringen Überlapps von 4f-Wellenfunktionen benachbarter Atome ist die für den Ferromagnetismus verantwortliche Kopplung keine direkte Austauschkopplung zwischen den 4f-Elektronen, sondern erfolgt indirekt durch Spin-Polarisierung der delokalisierten 5s6d-Leitungsbändelektren (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) Wechselwirkung [Rud54, Kas56, Yos57, Ash76]).

Gadolinium kristallisiert in der hcp-Struktur mit den Gitterkonstanten $a = 3.629 \text{ \AA}$ und $c/a = 1.597$ [Leg80]. Bei $T = 0$ K in der ferromagnetischen Phase ist die elektronische Struktur von Gd in zwei Unterbänder für Majoritäts- und Minoritäts-Elektronen aufgeteilt. Abbildung 5.2 zeigt die Bandstruktur der Gd(0001)-Oberfläche, berechnet mit der Dichtefunktionaltheorie [Kur02]. Das Leitungsband Δ_2 wird von den 5d6s-Elektronen ge-

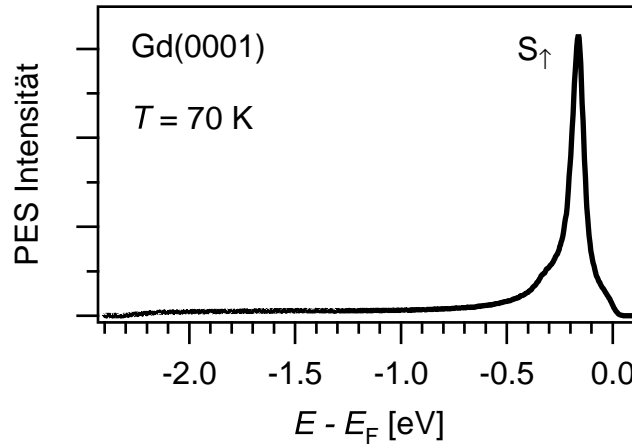


Abbildung 5.3: Photoelektronenspektrum der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche, Filmdicke 10 nm, $h\nu = 6.0$ eV (p-polarisiert). Der Oberflächenzustand S_{\uparrow} ist als scharfes Maximum bei einer Bindungsenergie von 0.2 eV zu sehen.

bildet (3 Elektronen pro Atom). Die besetzten 4f-Zustände liegen außerhalb des gezeigten Bereiches ca. 8 eV unter der Fermi-Energie E_F [Wes95]. Das Multiplett der unbesetzten 4f-Zustände liegt etwa 4 eV oberhalb E_F [Wes95].

Gadolinium in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung hat den höchsten Einfangsquerschnitt aller Elemente für thermische Neutronen ($\sigma > 10000$ barn, 1 barn = 10^{-28} m² [Pfe95]), was Messungen mit Neutronenstreuung nahezu unmöglich macht. Die einzige mir bekannte Messung ist die von Koehler *et al.* [Koe70] zur Magnonen-Dispersionskurve an einem isotonenreinen ¹⁶⁰Gd-Einkristall (Dieses Isotop hat einen kleinen Einfangsquerschnitt für thermische Neutronen $\sigma = 1.5$ barn). Theoretische Arbeiten zur Magnonen-Dispersionsrelation in Gd sind [Lin75, Per00].

Messungen der Phononen-Dispersionskurve sind mir nicht bekannt. Theoretische Arbeiten dazu sind [Kus71, Rao74, Hu03].

5.1.1 Der Oberflächenzustand auf Gd(0001)

In [0001]-Richtung, d. h. entlang ΓA , kreuzt kein Band die Fermi-Energie. In diese Richtung erstreckt sich die (relative) Bandlücke bei $T = 0$ K von etwa -1.4 eV bis 0.8 eV oberhalb E_F [Li94]. Die Bandlücke in [0001]-Richtung hat zur Folge, dass sich an der Oberfläche ein Oberflächenzustand mit dominierendem d-Charakter der Wellenfunktion ausbildet. Abbildung 5.3 zeigt ein Photoemissionsspektrum der Gd(0001)-Oberfläche bei einer Photonenenergie von $h\nu = 6.0$ eV (p-polarisiert) und $T = 70$ K. Der Oberflächenzustand ist als Maximum bei $E - E_F = -0.2$ eV zu sehen und hebt sich deutlich vom Signal der Volumenzustände ab. Für s-polarisiertes Licht verschwindet das Signal des Oberflächenzustands aus Symmetriegründen [Wol99], was die Untersuchung von Volumenzuständen vereinfacht.

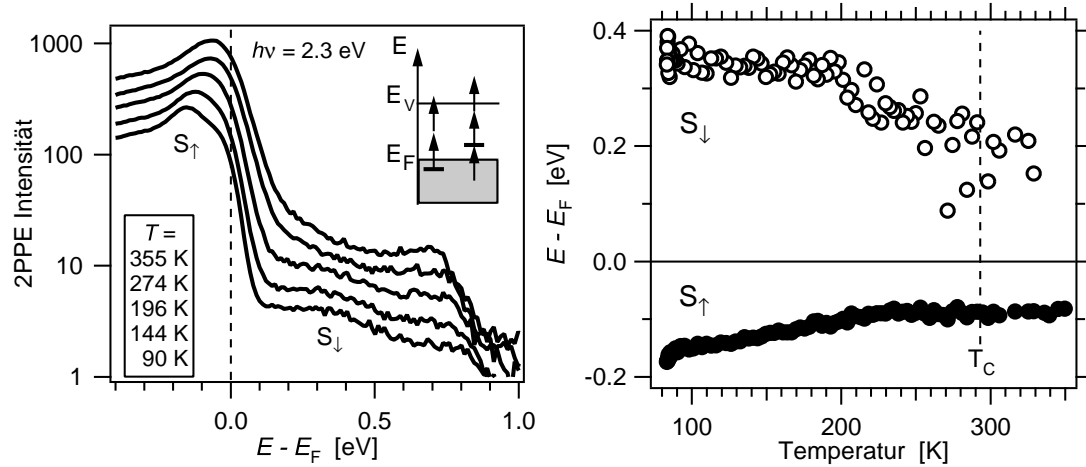


Abbildung 5.4: Temperaturabhängige energetische Lage des Oberflächenzustands von Gd(0001) bestimmt mit 2-Photonen-Photoemission, $h\nu = 2.3$ eV, p-polarisiert, normale Emission. Links: 2PPE-Spektren, beim Abkühlen gemessen. Die Temperatur wurde am Kaltfinger des Kryostaten gemessen und ist von oben nach unten $T = 355$ K, 274 K, 196 K, 144 K und 90 K. Rechts: Die Position von S_{\uparrow} und S_{\downarrow} , extrahiert aus den Spektren links.

Der Oberflächenzustand ist austauschaufgespalten in eine besetzte Komponente S_{\uparrow} mit vorwiegend Majoritäts-Spin und eine unbesetzte Komponente S_{\downarrow} mit Minoritäts-Charakter [Li94]. In Abb. 5.2 sind beide Komponenten an ihren experimentell beobachteten Positionen durch Kreuze markiert. Die Aufspaltung ist temperaturabhängig, beide Komponenten streben mit zunehmender Temperatur zum Fermi-Niveau, wie mit Rastertunnelspektroskopie [Bod98, Get98] und Photoemission bzw. inverser Photoemission [Li94, Fed94, Don96, Wes96, Wes97] beobachtet worden ist. Jedoch wird die Austauschaufspaltung bei der Curie-Temperatur nicht Null, sondern bleibt mindestens bis 350 K bei einem endlichen Wert von 0.35 eV [Bod98]. Dies kann mit dem lokalisierten Charakter des Oberflächenzustands erklärt werden: Die Austauschaufspaltung bzw. die Bindungsenergie wird dominiert durch die relative Ausrichtung der Spins des Oberflächenzustands und der 4f-Elektronen des selben Atoms. Die Ausrichtung benachbarter 4f-Elektronen geht aufgrund des kleinen Wellenfunktionen-Überlapps nur in geringem Maße ein. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Ordnung in der Ausrichtung der 4f-Spins ab, während die Größe der magnetischen Momente pro Atom gleich bleibt. Lokal ist daher immer eine Quantisierungsachse entlang des 4f-Moments vorhanden, und der Oberflächenzustand bleibt bei T_C austauschaufgespalten.

Abbildung 5.4 zeigt eine eigene 2PPE-Messung der temperaturabhängigen Position beider Oberflächenzustandskomponenten eines 10 nm dicken Gd(0001)-Films. Die Messung wurde bei einer Photonenenergie von 2.3 eV, p-polarisiert, während des Abkühlens des Kryostaten gemessen und ist gegen die Kryostat-Temperatur aufgetragen. Das Signal für die besetzte Komponente S_{\uparrow} wird durch einen 2-Photonen Photoemissionsprozess generiert und liegt bei $E - E_F = -0.2 \dots -0.1$ eV, während das Signal der unbesetzten Komponente bei $E - E_F = 0.2 \dots 0.4$ eV durch einen 3-Photonen-Prozess erzeugt wird, und daher mehr als eine Größenordnung schwächer ist. Das kleine Bild im linken Teil der Abbildung zeigt

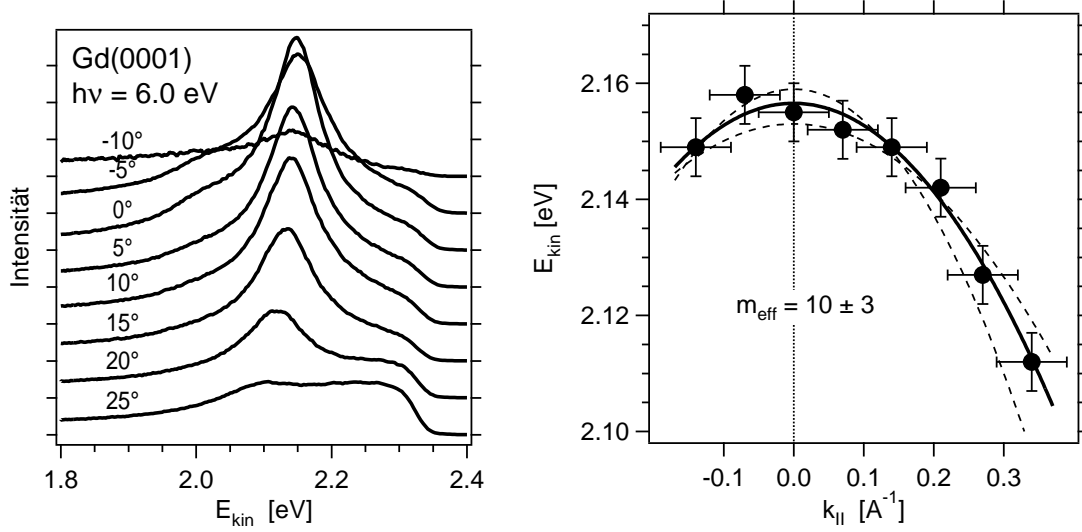


Abbildung 5.5: Dispersion des besetzten Oberflächenzustands S_{\uparrow} eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Films entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Richtung. Links: Photoelektronenspektren bei $T = 90$ K (E_F liegt bei $E_{\text{kin}} = 2.35$ eV), Photonenenergie $h\nu = 6.0$ eV, der Detektorwinkel ist bezüglich der Oberflächen-Normalen angegeben. Rechts: Bindungsenergie des Oberflächenzustands gegen $k_{||}$. Zur Bestimmung der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = (-10 \pm 3) m_e$ wurde eine parabolische Dispersion angenommen (durchgezogene Linie). Die gestrichelten Linien sind Grenzkurven für einen Fehler von $\pm 3 m_e$.

beide Prozesse schematisch. Die Zuordnung der Maxima zur besetzten bzw. unbesetzten Zustandsdichte wurde durch Variation der Photonenenergie im Bereich 1.9 bis 2.3 eV überprüft. Demnach handelt es sich bei dem Maximum, welches bei $E - E_F \approx 0.7$ eV eingezeichnet ist, um einen Bildladungszustand mit einer Bindungsenergie von 0.8 eV, bezogen auf das Vakuum-Niveau.

Im rechten Teil der Abbildung sind die Position von S_{\uparrow} und S_{\downarrow} gegen die Kryostat-Temperatur aufgetragen. Der Temperaturverlauf entspricht den zuvor erwähnten früheren Messungen. Der Fehler in der Temperaturbestimmung für diese spezielle Messung ist nicht symmetrisch. Vielmehr ist davon auszugehen, dass es vom Kaltfinger zur Probe einen Temperaturgradienten gibt, und daher die wahre Probentemperatur höher ist. Die Fehler in der Energiebestimmung steigen aufgrund der Ausschmierung der Fermi-Kante und der Verbreiterung der Zustände zu höheren Temperaturen an. Die Streuung der Datenpunkte verdeutlicht dies.

Im Unterschied zu den sp-artigen Oberflächenzuständen auf Edelmetallen ist der Oberflächenzustand von Gd(0001) in alle 3 Raumrichtungen, also auch parallel zur Oberfläche, stark lokalisiert. Dies zeigt sich experimentell durch eine sehr schwache Dispersion parallel zur Oberfläche mit einer (negativen) effektiven Masse von $m_{\text{eff}} > 5m_e$ [Fed02, Reh03]. Abbildung 5.5 zeigt die in dieser Arbeit gemessene Dispersion entlang der kristallographischen Richtung $\bar{\Gamma}\bar{M}$. Links sind Photoelektronenspektren für eine Photonenenergie von 6.0 eV bei verschiedenen Emissionswinkeln gezeigt. Die Spektren für -5° und -10° wurden mit einem Faktor 10 multipliziert. Die Position des Maximums des Oberflächenzustands

ist im rechten Teil gegen die Parallelkomponente k_{\parallel} des Wellenvektors (Gl. 1.38) aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen der Ablesegenauigkeit für das Maximum und der Ablesegenauigkeit und Akzeptanz des Winkels. Die durchgezogene Linie zeigt die erwartete Dispersion für einen Zustand der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = -10m_e$ mit einem Fehler von ± 3 (gestrichelte Linien). In [Fed02] dispergiert der Zustand für große k_{\parallel} stärker, etwa entsprechend $m_{\text{eff}} = 5m_e$. Der dort angegebene Wert von $m_{\text{eff}} = 1.21m_e$ widerspricht den in dieser Arbeit und in [Fed02] gezeigten Spektren. Die Dispersion ist nicht parabolisch, in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes verläuft sie deutlich flacher. Zusätzlich führt der Rashba-Effekt zu einer Änderung der Bindungsenergie abhängig von der relativen Ausrichtung des Wellenvektors des Elektrons und der Magnetisierung. Bei $k_{\parallel} = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Änderung etwa $\pm 10 \text{ meV}$ [Kru05]. In der vorliegenden Arbeit ist die Richtung der Magnetisierung unbekannt, weshalb die Richtung des Rashba-Effektes nicht angegeben werden kann.

Theoretische Rechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie [Wu91, Kur02] zeigen neben der schwachen Dispersion auch eine starke Lokalisierung senkrecht zur Oberfläche, wobei 70% der Ladungsdichte in der ersten Atomlage und im Vakuum lokalisiert sind. Der Oberflächenzustand wird als d_{z^2} -Zustand identifiziert (z -Achse senkrecht zur Oberfläche), die Wellenfunktion hat also je eine ausgeprägte Keule der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Richtung Vakuum und in Richtung Volumen, wobei ein Großteil der Ladungsdichte vor der Oberfläche liegt.

5.2 Präparation der Gadolinium-Filme

Die Gd(0001)-Filme wurden epitaktisch auf einem Wolfram-Kristall W(110) gewachsen², weil Gadolinium Wolfram sehr gut benetzt und die beiden Metalle nicht legieren [Pan88].

Wolfram-Substrat

Der Wolfram-Kristall wurde von Herrn Becker im Zentralen Materiallabor des Fachbereiches mittels Funkenerosion aus einem Wolfram-Einkristall auf eine runde Form mit Durchmesser 9 mm und Dicke 3.2 mm geschnitten. Die (110)-Richtung wurde mit Röntgenbeugung auf $\pm 1^\circ$ genau eingestellt und die Oberfläche mit Diamant-Paste auf etwa $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ Rauigkeit poliert.

Die Hauptverunreinigung im Wolfram-Substrat ist Kohlenstoff. Dieser kann durch mehrstündiges Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre ($p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) bei 1600°C entfernt werden [Bec61]. Verbleibender Sauerstoff kann durch kurzes Hochheizen auf 2000°C entfernt werden. Der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt an der Oberfläche ist anschließend kleiner als die Empfindlichkeit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (ca. 1%), vgl. Abb. 5.6. Aufnahmen der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) zeigen scharfe Beugungsmuster mit geringem Untergrund, siehe Abb. 5.7.

²Die Fehlanpassung der Gitterkonstanten zwischen W(110) und Gd(0001) beträgt -4.4% , d. h. das Gd-Gitter wird um diesen Betrag komprimiert, doch ab etwa der 5. Atomlage wächst Gd mit seiner eigenen Gitterkonstanten [Ste92].

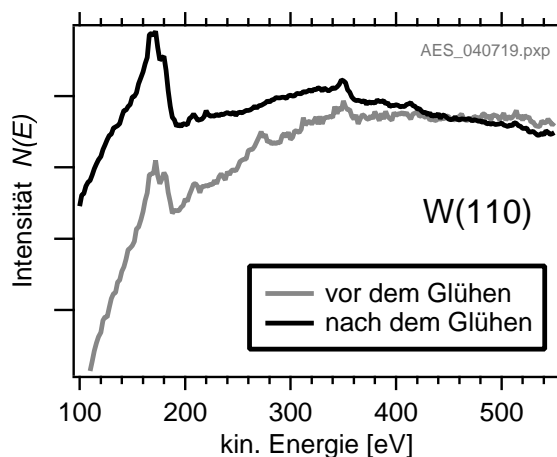


Abbildung 5.6: Auger-Elektronen-Spektren des W(110)-Substrats bei einer Primärenergie von 3.0 kV und einem Strahlstrom von 20 μA . Durch Glühen in Sauerstoff-Atmosphäre lässt sich der Kohlenstoff-Gehalt (Maximum bei 273 eV) reduzieren. Alle anderen Maxima sind dem Wolfram zuzuordnen.

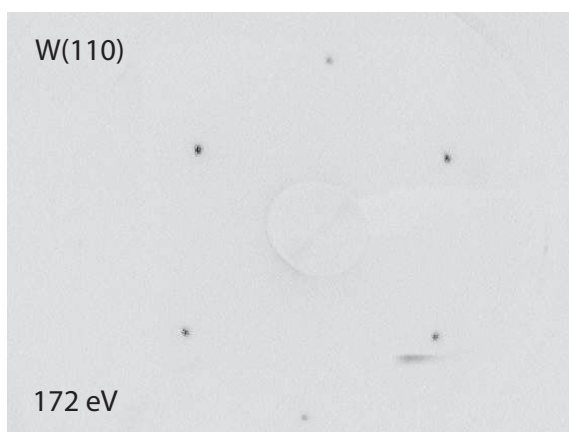


Abbildung 5.7: Elektronen-Beugungsmuster (LEED) des W(110)-Substrats bei einer Primärenergie von 172 eV.

Der neue Kristall musste zunächst etwa 15 Stunden in Sauerstoff geglüht werden, bevor der Kohlenstoff-Gehalt unter der AES-Empfindlichkeit lag. Anschließend musste der Wolfram-Kristall nur etwa 1 mal pro Woche für ein bis zwei Stunden in Sauerstoff geglüht werden. Normalerweise wurde ein Gd-Film über Nacht belassen und erst am nächsten Tag durch Hochheizen auf 2100 K entfernt, so dass die Wolfram-Oberfläche nicht dem Restgas der UHV-Kammer ausgesetzt war.

Gadolinium

Für die Gadolinium-Filme wurden als Rohmaterial Gd-Brocken der Firma ChemPur, Karlsruhe mit einer Reinheit von 99.99% verwendet. Die Filme wurden mit einem wassergekühlten Elektronenstrahlverdampfer (Omikron EFM3) aus einem zuvor ausgegasten Molybdän-Tiegel heraus aufgedampft. Im Verdampfer wird ein Emissionsstrom von 40 mA mit einer Hochspannung von 1.1 kV auf das Material beschleunigt. Das für Elektronenstrahlverdampfer typische Problem des Ionenbeschusses der Probe wurde vermieden, indem die Austrittsblende (Flux Monitor) des Verdampfers auf eine Hochspannung von etwa +1 kV gelegt wurde. Der genaue Wert wurde durch Minimieren des durch diese Elektrode

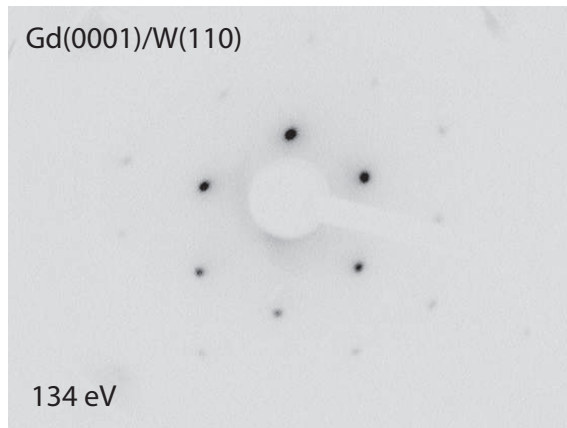


Abbildung 5.8: Elektronen-Beugungsmuster (LEED) eines 9 nm dicken Gd(0001)/W(110) Filmes bei einer Primärenergie von 134 eV. Der Film wurde 2 min bei 750 K ausgeheilt. Zu sehen sind intensive Reflexe 1. Ordnung sowie schwach die Reflexe 2. Ordnung. Die ungleichmäßige Intensität der Reflexe ist auf Streufelder in der Apparatur zurückzuführen.

fließenden Stromes unter 1 μA eingestellt. Bei dieser Einstellung sank auch der Kammerdruck von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar auf unter $3 \cdot 10^{-10}$ mbar, was auf ein Absinken des Partialdrucks³ von CO und H₂ zurückzuführen war. Nach Neubestückung des Verdampfers wurde das Gd zunächst geschmolzen und ausgegast, wobei hauptsächlich CO und H₂ freigesetzt wurden⁴.

Das Aufdampfen erfolgte mit einer Rate von 0.6 bis 1.5 $\text{\AA}/\text{min}$ bei einer Proben temperatur von 320 K. Die Aufdampf rate wurde mit einer Quarzwaage vor und nach dem Aufdampfen überprüft. Während des Aufdampfens wurde die Quarzwaage so hinter die Probe positioniert, dass sie noch teilweise von Atomstrahl getroffen wurde. Auf diese Weise konnte eine (relative) Änderung der Aufdampf rate während der ca. 1.5 h langen Prozedur durch Anpassen der Aufdampfzeit kompensiert werden.

Nach [Asp94] wachsen Gd-Filme lagenweise, jedoch zunächst mit Defekten, Versetzungen und Verspannungen, was sich durch ein diffuses hexagonales Beugungsmuster im LEED äußert. Durch Ausheilen können diese Verspannungen gelöst werden. Die Ausheiltemperatur ist abhängig von der Filmdicke und beträgt für 10 nm (entsprechend 34 Monolagen (ML), $1 \text{ ML} \hat{=} c/2 = 2.89 \text{ \AA}$) dicke Filme ca. 750 K. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt Insel-Bildung.

Die Filme wurden gemäß [Asp94] nach dem Aufdampfen bei einer Temperatur von 720 K ausgeheilt. Bei dieser Temperatur wurden die schmalsten und höchsten Maxima des Oberflächenzustands beobachtet. Gleichzeitig waren statt der zunächst diffusen, scharfe Beugungsmuster im LEED zu beobachten, siehe Abb. 5.8.

In situ Messungen des magneto-optischen Kerr Effekts (MOKE) in longitudinaler Geometrie (Magnetisierung in der Einfallsebene und in der Filmebene) zeigen nahezu rechteckige Hysteresekurven, wie man sie für eindomänige ferromagnetische Filme erwartet. Unterhalb der Curie-Temperatur kann man für dünne Gd-Filme ($d > 9 \text{ ML}$) eine spontane, eindomänige Magnetisierung in der Film-Ebene erwarten [Far98]. Für die Photoemissionsmessungen wurden die Filme nicht explizit mit einem Magneten magnetisiert, da für

³gemessen mit einem Massenspektrometer

⁴Ähnliche Verunreinigungen sind auch in kommerziellen Proben gefunden worden [Dan98].

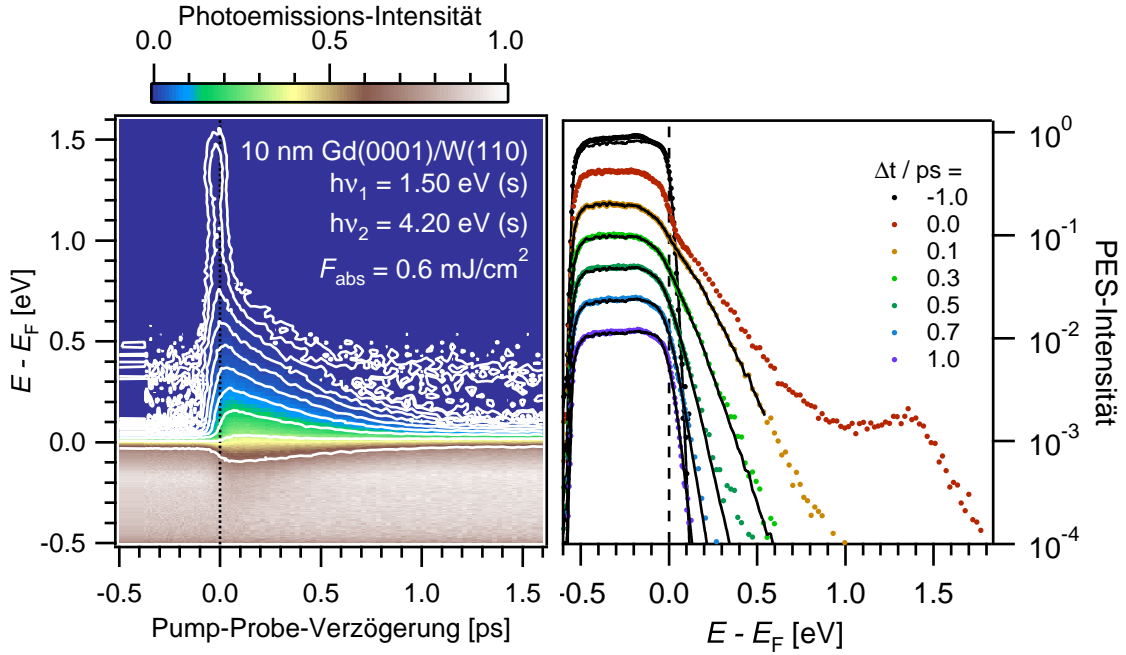


Abbildung 5.9: Links: Datensatz zur zeitaufgelösten Photoemission (in Falschfarbendarstellung analog zu Abb. 2.15) eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Films. Die Intensität I ist auf 1 bei der maximalen Intensität unterhalb E_F normiert. Höhenlinien in Schritten von Faktor 2, die erste Höhenlinie liegt bei $I = 0.0013$. Rechts: Photoelektronenspektren für verschiedene Pump-Probe Verzögerungszeiten, extrahiert aus den Daten links (vertikal verschoben).

die vorliegenden Messungen die Domänenstruktur und die Richtung der Magnetisierung keine Rolle spielt.

5.3 Elektronendynamik in einem optisch dünnen Gd-Film

Zur Vorbereitung der Untersuchung der *Magnetisierungsdynamik* in dünnen Gd-Filmen ($d = 10$ nm) wird in diesem Abschnitt zunächst die *Elektronendynamik* in solchen Filmen mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Die Messungen sind analog zu den in Abschn. 4.6 gemacht worden. Da bei diesen Filmen die Dicke kleiner ist als die optische Eindringtiefe der Pump-Strahlung ($\delta \approx 25$ nm), muss die Mehrfachreflektion des Pumplichts an den Grenzflächen des Filmes berücksichtigt werden, um das Anregungsprofil korrekt zu beschreiben.

Abbildung 5.9 zeigt eine Messung mit der zeitaufgelösten Photoemission an einem 10 nm dicken Gadolinium-Film bei einer Temperatur von 118 K. Die Pump-Photonenenergie ist $h\nu_1 = 1.5$ eV und die Probe-Photonenenergie $h\nu_2 = 4.2$ eV. Beide Strahlen sind s-polarisiert, um die Photoemission aus Oberflächen- und Bildladungszuständen zu unterdrücken und die Datenanalyse zu vereinfachen. Zum Zeitpunkt der Messung war die Frequenzvervierfachung auf 6 eV noch nicht aufgebaut, so dass mit $h\nu_2 = 4.2$ eV gearbeitet

wurde. Diese Photonenenergie hat den Vorteil, dass ein besserer Polarisationsgrad erreicht werden kann, weil entsprechende Polarisatoren zur Verfügung stehen, und somit das Signal des Oberflächenzustands noch besser unterdrückt werden kann. Im linken Teil von Abb. 5.9 ist die Photoelektronen-Intensität in Falschfarben-Darstellung gezeigt (normiert auf einen Wert von 1 bei $E - E_F = -0.3$ eV). Der Untergrund durch 3- und 4-Photonen Prozesse des Pump-Pulses ist bereits subtrahiert. Qualitativ ergibt sich das gleiche Bild, wie beim optisch dicken Film. Der wesentliche Unterschied ist, dass die Anregung im Elektronensystem etwas schneller als beim dicken Film relaxiert (1 ps statt 2 ps). Dies ist auf die große Wärmeleitfähigkeit des Wolfram-Substrats im Vergleich zu Gadolinium zurückzuführen.

Im rechten Teil der Abbildung sind die Photoelektronenspektren bei verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten halblogarithmisch dargestellt. Man sieht sofort, dass die Elektronen sehr schnell thermalisieren, d. h. eine Fermi-Dirac-Verteilung annehmen. Bei $\Delta t = 0$ ps ist noch ein Knick bei $E = E_F$ im Spektrum zu sehen, der bei 0.1 ps bereits verschwunden ist. Ansonsten gilt qualitativ das in Abschn. 4.6 zum dicken Film Gesagte.

Abbildung 5.10 zeigt eine ähnliche Messung für eine um den Faktor 2 geringere Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.25$ mJ/cm². Der Knick bei 0 ps ist hier deutlicher zu sehen, da die Anregungsdichte kleiner ist. Nach etwa 0.1 ps hat die Zahl der hoch angeregten Elektronen abgenommen, während die Zahl der niedrig angeregten Elektronen und Löcher $|E - E_F| < 0.3$ eV zugenommen hat. Der Grund sind e-e-Streuprozesse, wie sie in Abb. 1.3 gezeigt sind. Die Verteilungsfunktion nach 0.1 ps entspricht bereits einer Fermi-Dirac-Verteilung, d. h. das Elektronengas ist thermalisiert. Ab 0.1 ps nimmt die Zahl der Elektronen für alle $E > E_F$ ab und für alle $E < E_F$ zu.

5.3.1 Transiente Energie im Elektronensystem

Aus den Photoelektronenspektren kann nach Gl. 2.19 die transiente Energiedichte im Elektronensystem an der Oberfläche extrahiert werden. Die benutzten Parameter sind $E_1 = E_F - 0.2$ eV, $D(E_1) = 1.7$ eV⁻¹Atom⁻¹ [Har74], Photoelektronen-Austrittstiefe $\lambda_{\text{PES}} = 0.5$ nm. Wie in Kapitel 4 wurde als untere Integrationsgrenze das Fermi-Niveau gewählt und die Löcher durch einen Faktor 2 berücksichtigt. Die Transienten sind für drei verschiedene Pump-Fluenzen in Abb. 5.11 als Symbole (\circ , \square , \triangle) eingezeichnet. In allen 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 erfolgt innerhalb 1 ps. Innerhalb der ersten 0.5 ps fällt die Energiedichte im Elektronensystem nahezu exponentiell. Die Zeitkonstanten sind in der Reihenfolge steigender Fluenz 220, 320 und 340 ± 20 fs für den anfänglichen Abfall (im Intervall 0.1...0.4 ps). Zieht man das größere Intervall 0.1...2 ps in Betracht, so sind die entsprechenden Zeitkonstanten 190, 280 und 290 fs.

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

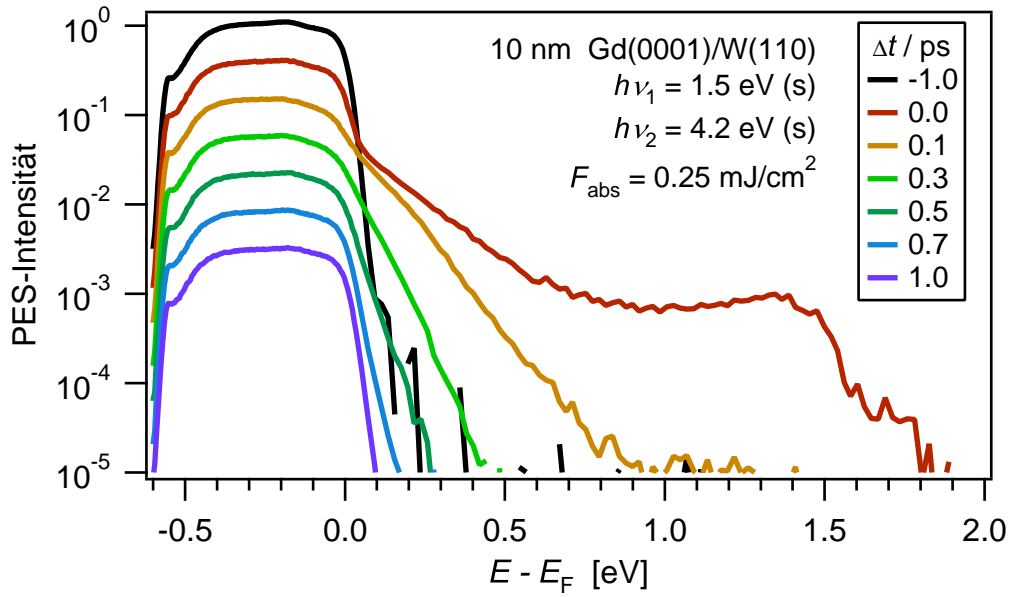


Abbildung 5.10: Photoelektronenspektren der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Die Messung unterscheidet sich von der in Abb. 5.9 durch die kleinere Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.25$ mJ/cm². Spektren vertikal verschoben.

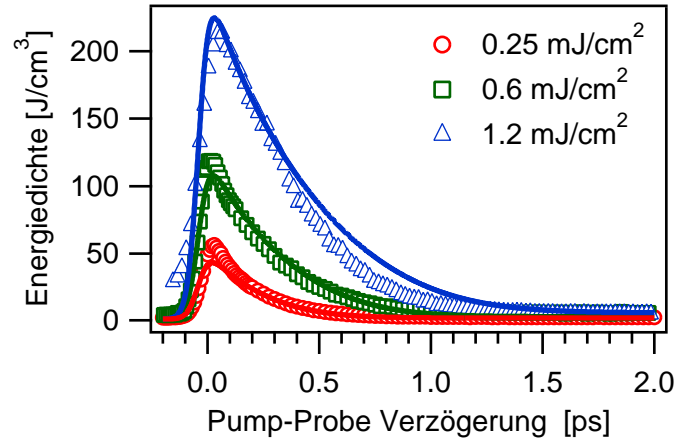


Abbildung 5.11: Transiente Energie im Elektronensystem der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche für verschiedene Pump-Fluenzen, extrahiert aus Messungen mit zeitaufgelöster Photoemission (Symbole) mit $h\nu_1 = 1.5$ eV (s-pol.), $h\nu_2 = 4.2$ eV (s-pol.). Die durchgezogenen Linien sind Simulationsrechnungen mit dem 2TM.

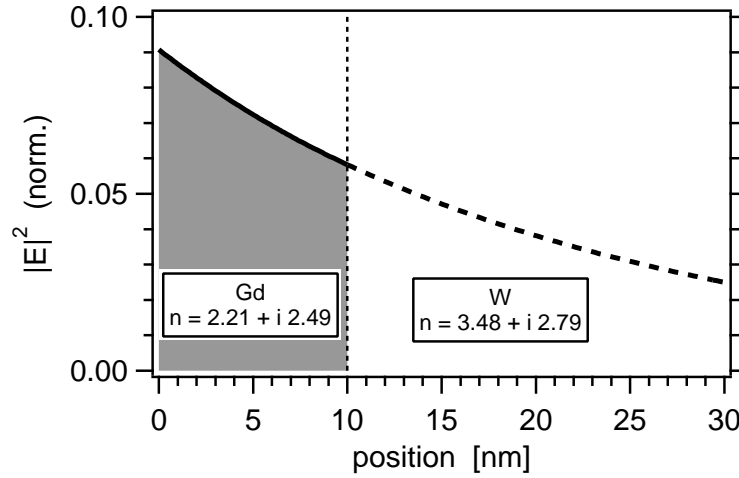


Abbildung 5.12: Absorptionsprofil eines 10 nm dicken Gd(0001)/W(110) Films für eine s-polarisierte ebene Welle mit Vakuum-Wellenlänge $\lambda_0 = 840$ nm unter einem Einfallswinkel von 45° . Gezeigt ist das Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke, wobei die Feldstärke des einfallenden Strahls im Vakuum auf 1 normiert ist. Die Brechungsindizes entstammen [Pal98, Wea81].

5.3.2 Simulation mit dem 2-Temperatur-Modell

Die transiente Energie im Elektronen- und Gitter-Subsystem nach optischer Anregung von Gd wurde mit dem 2TM aus Abschn. 1.4 berechnet. Die Parameter hierfür können der Tabelle 1.1 auf Seite 24 entnommen werden. Bei optisch dünnen Filmen ergeben sich bei der Simulationsrechnung Komplikationen durch das Substrat und die Grenzfläche. Der Grund ist die unbekannte Wärmeankopplung zwischen dem Gd-Film und dem Wolfram-Substrat. Ein abrupter Übergang der Materialeigenschaften an der Grenzfläche führt zudem zu numerischen Problemen in den Simulationsrechnungen. Die Wärmeleitfähigkeit von Wolfram ist etwa um einen Faktor 15 größer als die von Gadolinium [Stö94]. Es ist daher zu erwarten, dass die simulierten Energietransienten einen effizienteren Energietransport weg von der Oberfläche zeigen als die Messungen. Die spezifische Wärmekapazität pro Volumen ist für Wolfram ca. 30% größer als bei Gd. Das begünstigt einen verstärkten Energietransfer an das Gitter des Substrats. Eine Simulation eines freistehenden Gd-Filmes (nicht gezeigt) kommt umgekehrt zu einem viel zu geringen Abfall der transienten Energie, als tatsächlich beobachtet wird.

Die optischen Eigenschaften eines optisch dünnen Films unterscheiden sich, aufgrund der Vielfachreflektionen an den Grenzflächen, von denen eines Kristalls. Der Verlauf des elektrischen Feldes für die Pump-Strahlung wurde mit Hilfe der Airy-Formeln für einen 10 nm dicken Gd-Film auf Wolfram berechnet [Yeh88]. Das Intensitätsprofil ist in Abb. 5.12 für s-polarisierte Strahlung mit einer Vakuum-Wellenlänge von $\lambda_0 = 840$ nm unter einem Einfallswinkel von 45° gezeigt. Leider ist der komplexe Brechungsindex $n = n' + in''$ von Gadolinium nicht gut bekannt (s. Diskussion auf S. 106).

Da Wolfram einen größeren Brechungsindex als Gadolinium hat, wird das Pump-Licht an der inneren Grenzfläche teilweise reflektiert und interferiert destruktiv mit der einfallenden

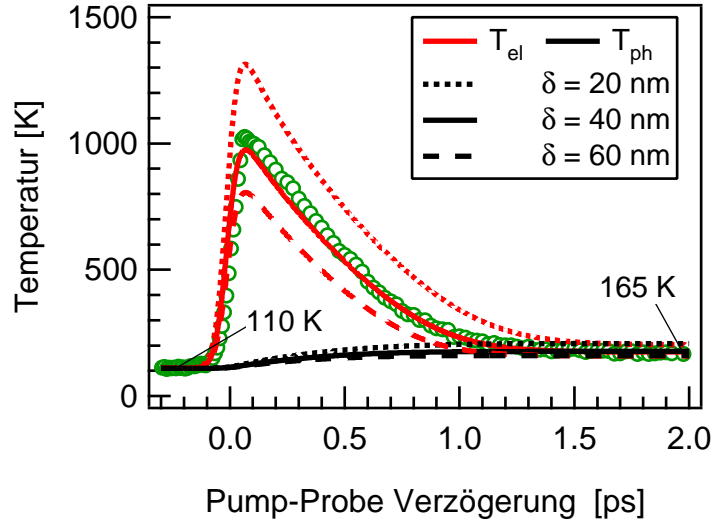


Abbildung 5.13: Transiente Temperatur im 10 nm Gd(0001)/W(110)-Film für eine Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.4 \text{ mJ/cm}^2$. Elektronentemperatur extrahiert aus Photoemissionsdaten (\circ) durch Anpassen einer Modellfunktion nach Gl. 2.13. Simulation (Linien) der Elektronen- und Gittertemperatur mit dem 2TM für verschiedene optische Eindringtiefen δ der Pump-Strahlung.

Welle. Infolgedessen ist die Reflektivität des Films ($R_S = 0.63$) größer als die eines Kristalls ($R_S = 0.32$) unter sonst gleichen Bedingungen. Dieser Wert stimmt gut mit der gemessenen Reflektivität von $R_S = 0.64 \pm 0.02$ überein. Das berechnete Intensitätsprofil lässt sich recht gut mit einer exponentiell abfallenden Funktion mit einer Abklinglänge von $\delta = 22 \text{ nm}$ beschreiben.

Diese Werte können experimentellen Daten der zeitaufgelösten Photoemission gegenübergestellt werden. Abbildung 5.13 zeigt die transiente Elektronentemperatur in einem 10 nm Gd(0001)/W(110)-Film, ermittelt aus der Fermi-Kante einer TR-PES Messung (\circ), zusammen mit drei 2TM Simulationsrechnungen mit jeweils verschiedener optischer Eindringtiefe δ (jeweils Elektronen- und Gitter-Temperatur).

Die beste Übereinstimmung der Simulationsrechnung lässt sich mit einer optischen Eindringtiefe von $\delta = 40 \text{ nm}$ erreichen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der großen Wärmeleitfähigkeit des Wolfram-Substrats, die für einen sehr effizienten Wärmetransport in die Tiefe verantwortlich ist. Da die 2TM-Simulation das Substrat nicht berücksichtigt, muss dieser Beitrag durch eine größere effektive Eindringtiefe kompensiert werden.

Mit diesem Wert und den Parametern in Abschn. 4.6.1 und Tab. 1.1 auf Seite 24 wurde die transiente Energiedichte für die drei Messungen in Abb. 5.11 mit dem 2TM berechnet (Linien). Angesichts der gemachten Näherungen ist die Übereinstimmung mit der Messung sehr gut.

Die in diesem Abschnitt erzielten Erkenntnisse über die Elektronendynamik in optisch dünnen Gd-Filmen dienen im nachfolgenden Abschnitt, der sich auf die Magnetisierungsdynamik konzentriert, als Ausgangspunkt. Dort wird auf dem Untergrund optisch angeregter Elektronen die Dynamik des Oberflächenzustands untersucht.

5.4 Magnetisierungsdynamik

In diesem Abschnitt soll die Magnetisierungsdynamik in Gd untersucht werden. Es handelt sich um die erste Messung mit zeitaufgelöster Photoemission im Femtosekundenbereich. Das Ziel ist, die elementaren Mechanismen zu identifizieren, die nach einer optischen Anregung eines Ferromagneten zum Verlust der Magnetisierung führen.

Das Hauptinstrument ist die Untersuchung des austauschtaufgespaltenen Oberflächenzustands der Gd(0001)-Oberfläche mit zeitaufgelöster Photoemission. Eine Analyse der Linienbreite erlaubt Rückschlüsse auf die dominierenden Streuprozesse. Zur Ergänzung werden magneto-optische Messungen mit SHG herangezogen. Die Kombination beider Methoden erlaubt sowohl die Messung der Austauschspaltung (Photoemission) als auch der Spin-Polarisation (SHG) am gleichen System unter vergleichbaren Bedingungen.

5.4.1 Einführung und Stand der Forschung

Im Abschnitt 1.3 wurden zwei wichtige Modelle für ferromagnetische Festkörper vorgestellt, die jeweils einen Extremfall darstellen. Das Stoner-Modell beschreibt einen Festkörper mit delokalisierten magnetischen Momenten, d. h. sog. *itinerante* Ferromagneten, bei denen der Magnetismus durch die Leitungsbandelektronen generiert wird. Das Spin-Mixing-Modell dagegen beschreibt Festkörper mit lokalisierten magnetischen Momenten.

Obwohl der Magnetismus in Gd zu 90% von den stark lokalisierten 4f-Momenten getragen wird, gibt es Indizien für ein Stoner-Verhalten. Der Grund hierfür sind die Leitungsbandelektronen, die für den metallischen Charakter verantwortlich sind und daher delokalisiert sind. Folglich gab es in der Vergangenheit Autoren die Beweise für [Wes96, Wes97] oder gegen [Mai02] ein Stoner-Verhalten von Gd gefunden hatten.

Tatsächlich liegt eine Mischung von Stoner- und Spin-Mixing-Verhalten vor. In einem solchen Fall wird die Aufspaltung in der Quasiteilchen-Zustandsdichte der Elektronen (vgl. Abb. 1.6) mit zunehmender Temperatur kleiner. Sie muss jedoch nicht bei der Curie-Temperatur verschwinden. Für Gadolinium wird tatsächlich, abhängig vom Wellenvektor und Energie, ein breites Spektrum von Mischformen vorhergesagt [Rex99]. Mit spinaufgelöster Photoemission wurde für die besetzten Δ_2 -Bänder am Γ -Punkt ein Spin-Mixing-Verhalten mit gleichzeitigem Stoner-Kollaps der Austauschspaltung beobachtet [Mai02]. Ein Spin-Mixing-Verhalten wurde ebenfalls für den besetzten Gd(0001)-Oberflächenzustand beobachtet [Fed02, Mai02], wobei die Austauschspaltung bei der Curie-Temperatur nicht verschwindet, sondern 0.4 eV beträgt [Wes96, Bod98].

Bei zeitaufgelösten Untersuchungen der Magnetisierungsdynamik in Ferromagneten zählt Gd zu den sehr früh untersuchten Systemen. Vaterlaus *et al.* [Vat91, Vat92] haben mit zeitaufgelöster Photoemission die Spin-Gitter-Relaxationszeit zu $T_{\text{SL}} = 100 \pm 80$ ps bestimmt. Der große Fehler kommt zustande, weil die Autoren Pikosekunden-Pumpimpulse aber nur Nanosekunden-Probepulse verwendet hatten, was sicherlich ein Hauptkritikpunkt an dieser früheren Arbeit ist.

1996 konnten Beaupaire *et al.* [Bea96] als erste mit zeitaufgelöstem MOKE von Nickel-Filmen zeigen, dass der Magnetismus nach einer optischen Anregung auf fs-Zeitskala einbricht.

Messungen von Scholl *et al.* [Sch97] mit spin- und zeitaufgelöster Photoemission von Ni-Filmen zeigten gleichfalls einen Einbruch der Spin-Polarisation auf Sub-Pikosekunden-Zeitskala.

Hohlfeld *et al.* [Hoh97a] beobachteten mit SHG einen Einbruch der Magnetisierung innerhalb 50 fs. Die Autoren fanden, dass sobald das Elektronensystem nach der optischen Anregung thermalisiert ist, die Magnetisierung der klassischen Kurve (Gl. 1.13) entsprechend der Elektronentemperatur folgt $M(\Delta t) = M(T_{\text{el}}(\Delta t))$, vor der Thermalisierung von dieser aber abweicht.

Für die rein optischen Methoden (MOKE, SHG) stellt es ein Problem dar, dass sie nicht direkt die Magnetisierung oder die Spin-Polarisation messen. Neben magneto-induzierten Effekten können auch rein optische Effekte, bedingt durch die starke Anregung der Probe, zum Signal beitragen. In der Tat fanden Koopmans *et al.* [Koo00], dass für Ni-Filme mit MOKE die ersten 0.5 – 1 ps durch solche „optischen Artefakte“ dominiert werden. Mikroskopisch soll dafür das dichroische „Ausbleichen“ des optischen Übergangs durch die starke elektronische Umbesetzung verantwortlich sein. Kampfath [Kam02] entwickelte anhand sehr allgemeingültiger Überlegungen eine Methode diese Artefakte experimentell zu identifizieren.

Nach diesen Arbeiten war es somit wieder eine offene Frage, ob der Magnetismus auf einer Femtosekunden-Zeitskala einbricht oder ob optische Artefakte einen solchen Einbruch vortäuschen.

Kürzlich sind zwei Arbeiten von Bigot *et al.* erschienen, die gezeigt haben, dass magneto-optische Methoden die Spin-Dynamik eines Ferromagneten messen, sobald die Elektronen thermalisiert sind [Gui02, Big04].

Ein fundamentales Problem ist auch, dass es bis dato nicht gelungen war, einen mikroskopischen Mechanismus zu identifizieren, der den Einbruch der Magnetisierung verursacht. Der optische Pump-Puls regt zwar die Elektronen an, kann aber wegen der Drehimpulserhaltung nicht direkt deren Spin umkehren. Da bei einer Ummagnetisierung der Drehimpuls letztendlich vom Kristall aufgenommen wird (Einstein-DeHaas-Effekt), muss es eine Wechselwirkung bzw. einen Streumechanismus geben, der Drehimpuls vom Elektronensystem an das Gitter transferiert. Die Spin-Bahn-Kopplung ist hierfür zwar prinzipiell geeignet, ist aber üblicherweise zu klein und damit zu langsam, um die beobachteten Effekte zu erklären [Zha00].

Um die beiden zentralen Fragen „Wie schnell bricht die Magnetisierung nach intensiver optischer Anregung ein?“ und „Welche mikroskopischen Prozesse sind dafür verantwortlich?“ zu beantworten, wurde in dieser Arbeit die zeitaufgelöste Photoemission verwendet. Auch ohne Spin-Auflösung erlaubt sie es, durch Beobachtung der Änderung der Bandstruktur, Zeitskalen und Elementarprozesse zu identifizieren. Als spektroskopische Signatur wurde der Oberflächenzustand der Gd(0001)-Oberfläche ausgewählt, da er sich besonders genau

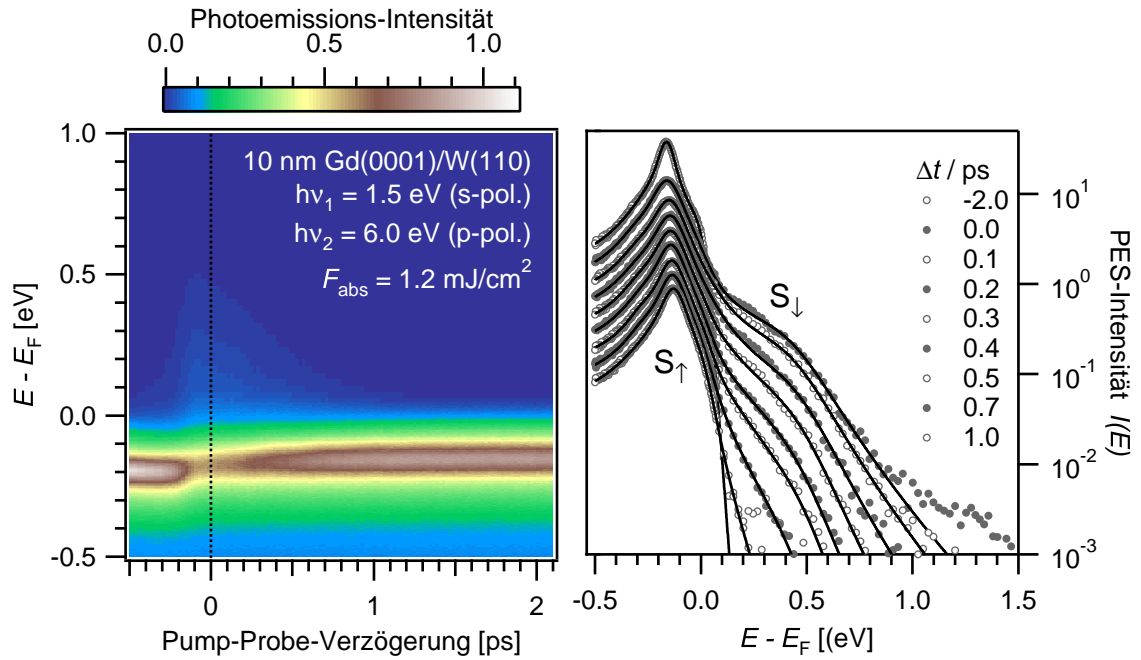


Abbildung 5.14: Links: Falschfarbendarstellung der Photoemissions-Intensität gegen Energie und Pump-Probe-Verzögerung für einen Gd(0001)/W(110)-Film. Rechts: Photoelektronenspektren (\circ , \bullet) für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungszeiten. Die durchgezogenen Linien sind Modellfunktionen, s. Text und Abb. 5.16. Spektren der Klarheit halber vertikal verschoben.

vermessen lässt. Die fehlende Spin-Auflösung wird durch begleitende Messungen mit SHG kompensiert, die im Rahmen der Doktorarbeit von I. Radu durchgeführt wurden.

5.4.2 Ergebnisse

Die Vermessung des austauschtaufgespaltenen Oberflächenzustandes von Gd(0001) mit zeitaufgelöster Photoemission bei $T = 120$ K $< T_C$ erlaubt es, die Elementarprozesse nach optischer Anregung zu studieren. Hierzu wird ein p-polarisierter Probe-Strahl verwendet, da für s-polarisiertes Licht die Dipol-Auswahlregel die Photoemission aus einem Oberflächenzustand in einen freien Elektronen-Zustand verbietet [Wol99]. Die Photonenenergie des Probe-Strahls ist $h\nu_1 = 6.0$ eV, da hierfür das Photoemissions-Matrixelement für den Oberflächenzustand am günstigsten ist. Für kleinere Photonenenergien ist das Volumensignal bzw. der Untergrund der (inelastisch) gestreuten Elektronen größer. Der Pump-Strahl hat eine Photonenenergie von $h\nu_2 = 1.5$ eV und ist s-polarisiert, um Mehrphotonen-Photoemission zu unterdrücken. Als erstes wird die Messung mit einer absorbierten Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 0.6$ mJ/cm² diskutiert.

Abbildung 5.14 zeigt links die Photoemissions-Intensität in Falschfarbendarstellung aufgetragen gegen die Pump-Probe-Verzögerungszeit und die Energie bezogen auf das Fermi-Niveau. Die Majoritätskomponente des Oberflächenzustands ist als horizontales Band ho-

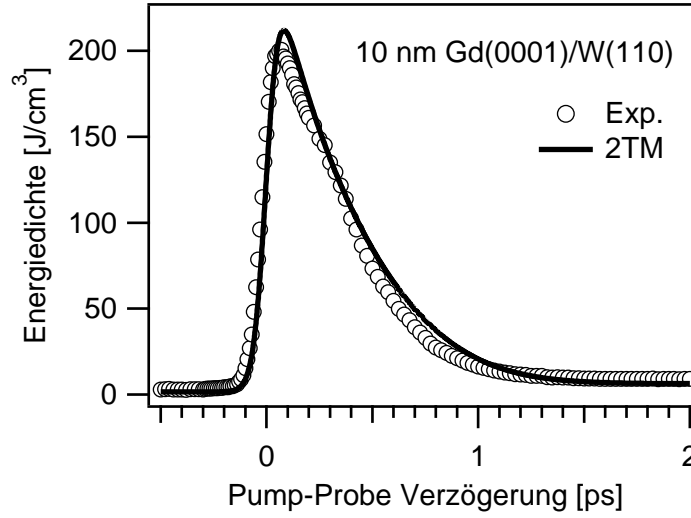


Abbildung 5.15: Transiente Energie im Elektronensystem der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche extrahiert nach Gl. 2.19 aus der Messung in Abb. 5.14 und Simulationsrechnung mit dem 2TM (Linie).

her Intensität bei $E - E_F \approx -0.2$ eV zu sehen. Bereits in dieser Darstellung ist der durch den intensiven Pump-Puls verursachte Einbruch in der Besetzung des Oberflächenzustands S_\uparrow und die anschließende Reduktion seiner Bindungsenergie zu sehen.

Eine Auswahl von Photoelektronenspektren zu verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungszeiten ist im rechten Teil der Abbildung mit logarithmischer Intensitätsskala zu sehen. Das Spektrum für $\Delta t = -2$ ps zeigt die unangepumpte Probe. Man sieht ein intensives Maximum bei $E - E_F = -0.18$ eV, die Majoritätskomponente S_\uparrow des Oberflächenzustands (vgl. Abb. 5.3). Am Zeitnullpunkt bricht die Intensität von S_\uparrow ein, und ein Ausläufer heißer Elektronen erstreckt sich bis 1.5 eV oberhalb E_F .

Diesen heißen Elektronen ist eine Schulter bei $E - E_F \approx 0.4$ eV überlagert, die der Minoritätskomponente S_\downarrow des Oberflächenzustands zugeordnet wird. Für einen Oberflächenzustand erwartet man, dass er mit dem s-polarisierten Probe-Strahl nicht beobachtet wird [Wol99]. In der Tat zeigt ein Vergleich mit Abb. 5.9, dass die Schulter bei $E - E_F \approx 0.4$ eV dort nicht zu sehen ist. Der unbesetzte Charakter dieses Zustands konnte durch eine 2PPE-Messung mit Variation der Photonenenergie im Bereich 1.8...2.3 eV verifiziert werden (Abb. 5.4).

Abbildung 5.15 zeigt die transiente Energiedichte im Elektronensystem der obersten 5 Å des Gd-Films. Sie wurde analog zu Abschn. 5.3.1 aus der Messung in Abb. 5.14 nach Gl. 2.19 extrahiert. Die intensive Anregung der Oberfläche wird durch den Anstieg der Energiedichte von 3 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ auf 200 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, also fast um den Faktor 100, verdeutlicht.

Um die Dynamik des Oberflächenzustands zu studieren, müssen zunächst die Beiträge von Oberfläche und Volumen getrennt werden. Dies geschieht durch Anpassen einer Modellfunktion an die Photoelektronenspektren, wie in Abb. 5.16 am Beispiel des Spektrums bei $\Delta t = 325$ fs illustriert (o). Die Modellfunktion (durchgezogene Linie) ist nach Gl. 2.13 ein Produkt aus Zustandsdichte $D(E)$ und Verteilungsfunktion $\tilde{f}(E)$, gefaltet mit einer Gauß-

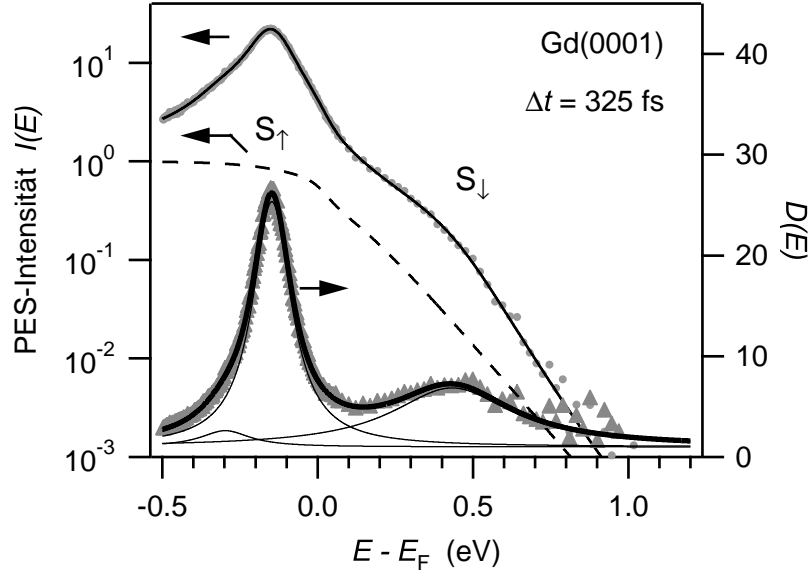


Abbildung 5.16: Anpassen einer Modellfunktion (durchgezogene Linie) an Photoelektronenspektren der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche am Beispiel eines Spektrums (●) für $\Delta t = 325$ fs. Die gestrichelte Linie ist die nicht-thermische Verteilungsfunktion \tilde{f} . Dividiert man Spektrum und Modellfunktion durch diese Verteilungsfunktion, erhält man die Zustandsdichte (▲), gezeigt im unteren Teil der Abbildung auf einer linearen Intensitätsskala rechts. Die dicke durchgezogene Linie setzt sich zusammen aus einer konstanten Zustandsdichte von 1 für die Volumenzustände und den dünnen durchgezogenen Linien, zwei Lorentz- und einer Gauß-Linie für die Oberflächen- bzw. Volumenzustände (Gl. 5.2).

Funktion \mathcal{G} für die instrumentelle Verbreiterung:

$$I(E) = [D(E)\tilde{f}(E; \mu, r, T_{\text{el}}, T_{\text{nt}})] * \mathcal{G}(E; \Delta E_{\text{exp}}). \quad (5.1)$$

Die Zustandsdichte wird aus einem konstanten Volumenbeitrag (durch Normierung auf 1 festgelegt) und zwei Lorentzlinien \mathcal{L} für die Komponenten des Oberflächenzustands S_{\uparrow} und S_{\downarrow} gebildet:

$$D(E) = \underbrace{1 + a_V \mathcal{G}(E; E_V, \Gamma_V)}_{\text{Volumen}} + \underbrace{a_{S_{\uparrow}} \mathcal{L}_{S_{\uparrow}}(E; E_{S_{\uparrow}}, \Gamma_{S_{\uparrow}}) + a_{S_{\downarrow}} \mathcal{L}_{S_{\downarrow}}(E; E_{S_{\downarrow}}, \Gamma_{S_{\downarrow}})}_{\text{Oberfläche}} \quad (5.2)$$

Die kleine Schulter bei $E - E_F \approx -0.3$ eV im Photoelektronenspektrum wird durch eine Gauß-Funktion $\mathcal{G}(E; E_V, \Gamma_V)$ berücksichtigt.⁵ Die Faktoren $a_V, a_{S_{\uparrow}}, a_{S_{\downarrow}}$ berücksichtigen die zeitabhängige Besetzung der jeweiligen Zustände. Man muss jedoch beachten, dass wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission der Oberflächenzustand im Vergleich zum Volumen überbetont wird. Unterschiedliche Matrixelemente für den Photoemissionsprozess sind in Gl. 5.1 nicht berücksichtigt und äußern sich daher als Intensitätsunterschiede in Gl. 5.2, d. h. in den Werten der Faktoren a_i .

⁵ Vermutlich handelt es sich hierbei um Volumenzustände [Kur02]. Eine ähnliche Struktur wurde auch mit STS beobachtet [Reh03].

Die Verteilungsfunktion berücksichtigt die endliche Temperatur. Aufgrund der optischen Anregung liegt zunächst eine nicht-thermische Elektronenverteilung vor. Um dennoch die Zustandsdichte extrahieren zu können, wird analog zu Kapitel 4 die nicht-thermische Verteilungsfunktion f aus Gl. 4.1 verwendet (gestrichelte Linie in Abb. 5.16). In Gd thermalisiert das Elektronensystem allerdings viel schneller als in Ruthenium. Dies sieht man in der Abbildung an dem kaum noch wahrnehmbaren Knick in der gestrichelten Linie bei $E - E_F \approx 0.05$ eV.

Die Anpassung der Modellfunktion Gl. 5.1 an die Photoelektronenspektren wurde auf den Energiebereich $-0.5 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 0.9 \text{ eV}$ beschränkt. Die Ergebnisse sind im rechten Teil von Abb. 5.14 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Im genannten Energiebereich ist die Übereinstimmung hervorragend. Abweichungen entstehen lediglich im Bereich $E - E_F > 0.9 \text{ eV}$ und $E - E_F < -0.5 \text{ eV}$, weil die entsprechende Zustandsdichte nicht in Gl. 5.2 berücksichtigt wurde.

In Gl. 5.1 geht die experimentelle Auflösung $\Delta E_{\text{exp}} = 50 \text{ meV}$ ein, die aus der Bandbreite des Probe-Pulses (35 meV) und der Auflösung des Flugzeitspektrometers (10 meV) zusammensetzt. Der exakte Wert von ΔE_{exp} wurde selbstkonsistent ermittelt, indem an ein Photoelektronenspektrum einer ungepumpten Probe bekannter Temperatur eine Modellfunktion mit Fermi-Dirac-Verteilung angepasst wurde. Die Auflösung ΔE_{exp} wurde variiert, bis die Temperatur der Modellfunktion der gemessenen Temperatur entsprach. Der so bestimmte Wert wurde dann für die zeitaufgelösten Messungen als feste Größe in die Modellfunktion eingesetzt.

Die Zustandsdichte $D(E)$ und damit die elektronische Struktur eines Festkörpers wird aus einem Photoelektronenspektrum rekonstruiert, indem man es durch die Verteilungsfunktion dividiert [Kre98, Rhi03]. Das Ergebnis ist in Abb. 5.16 (unten) durch die Dreieck-Symbole gezeigt, die gegen die lineare Skala rechts aufgetragen sind. Deutlich sieht man die beiden Lorentzlinien des Oberflächenzustands. Die einzelnen Beiträge zur Modellfunktion der Zustandsdichte Gl. 5.2 sind als dünne durchgezogene Linien eingezeichnet. Die Ergebnisse für weitere Pump-Probe-Verzögerungszeiten sind in Abb. 5.17 gezeigt. Die Entwicklung der Minoritäts-Komponente S_{\downarrow} , insbesondere ihre Energieposition, lässt sich in dieser Abbildung besser beurteilen, als in Abb. 5.14. Eine quantitative Betrachtung der Kenngrößen der beiden Zustände S_{\uparrow} und S_{\downarrow} wird in den nachfolgenden Abschnitten gegeben. Hier soll lediglich darauf hingewiesen werden, dass die Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}} = E_{S_{\uparrow}} - E_{S_{\downarrow}}$ der beiden Komponenten des Oberflächenzustands offensichtlich keine deutliche Änderung erfährt.

Wenn man die Anpassung für alle Verzögerungszeiten durchführt, erhält man die Anpassungsparameter als eine Reihe transientser Größen, wie z. B. die Amplituden, Bindungsenergien und Linienbreiten der Oberflächenzustände S_{\uparrow} und S_{\downarrow} sowie die transiente Elektronentemperatur. Da sich aus diesen Größen Rückschlüsse auf die ablaufenden Elementarprozesse treffen lassen, sollen sie in den folgenden Abschnitten genauer besprochen werden.

Abschließend eine Bemerkung zur Verwendung der nicht-thermischen Verteilungsfunktion \tilde{f} . Nimmt man für die Verteilungsfunktion nur eine einfache Fermi-Dirac-Funktion, lassen

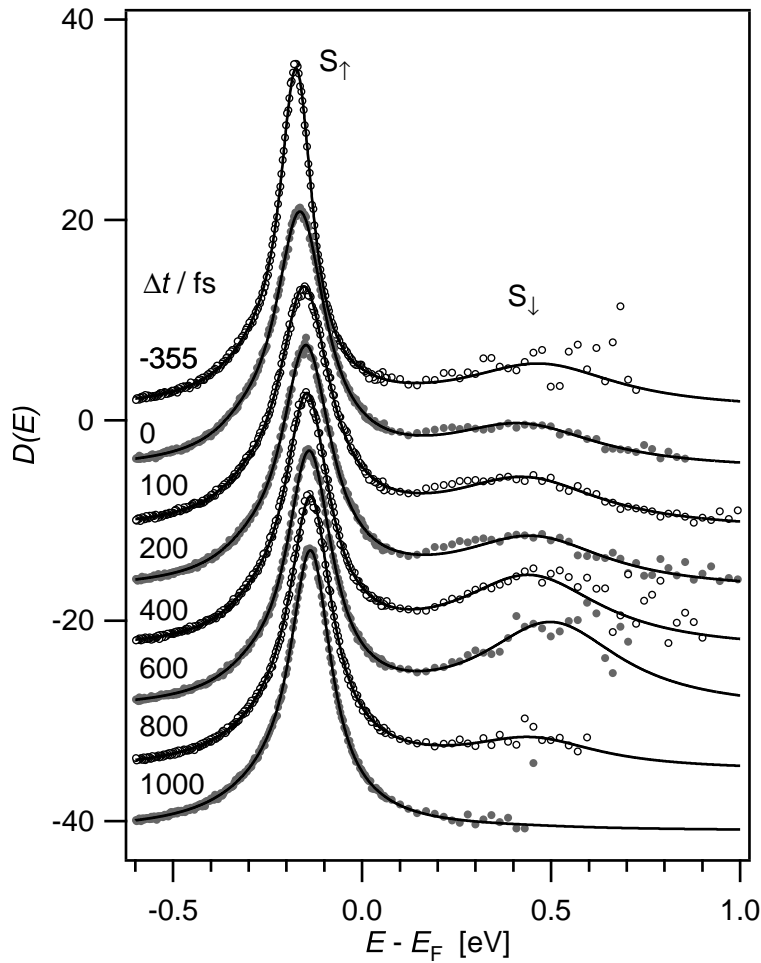


Abbildung 5.17: Photoelektronenspektren (\circ, \bullet) der Gd(0001)/W(110)-Oberfläche, normiert auf die nicht-thermische Verteilungsfunktion \tilde{f} sowie die dazugehörigen Modellfunktionen (Linien). Die Kurven für $\Delta t \geq 0$ sind vertikal nach unten verschoben.

sich im Bereich $\Delta t = -100 \text{ fs} \dots 300 \text{ fs}$ die Spektren nicht so perfekt durch die Modellfunktion beschreiben, wie es in Abb. 5.14 (rechts) der Fall ist. Wenn man anschließend durch die Fermi-Funktion dividiert, erhält man zwar auch zwei Maxima an ähnlicher Position wie in Abb. 5.17, allerdings mit zusätzlichen Artefakten um E_F herum. Die nicht-thermische Verteilungsfunktion wird im weiteren Verlauf für die Datenanalyse verwendet, weil sie diese Artefakte vermeidet und die Bindungsenergien der Oberflächenzustände nicht signifikant beeinflusst. Bei Verwendung einer thermischen Verteilungsfunktion würde beispielsweise für $\Delta t = 325 \text{ fs}$ eine um lediglich 25 meV höhere Austauschspaltung zwischen S_\uparrow und S_\downarrow resultieren.

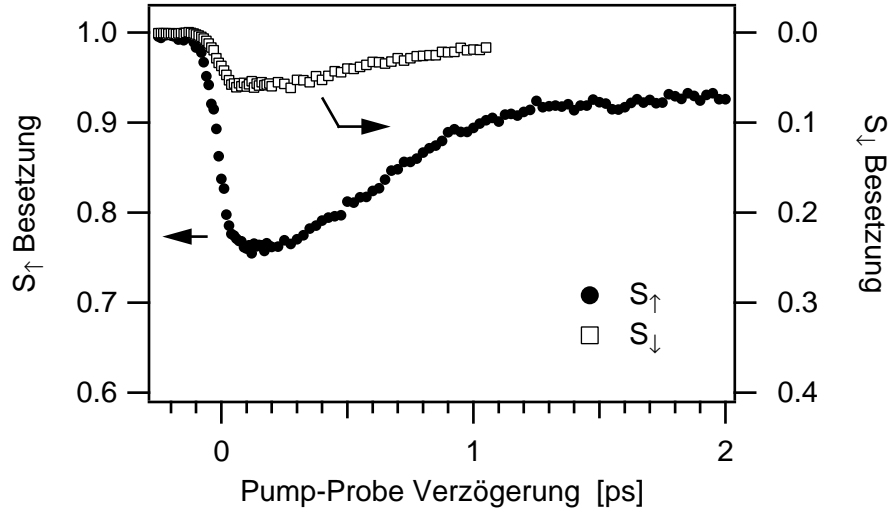


Abbildung 5.18: Transiente Besetzung der Majoritäts- (S_{\uparrow} , ●) und der Minoritäts-Komponente (S_{\downarrow} , □, rechte Achse) des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einer Anregung mit einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1.2$ mJ/cm². Die Besetzung von S_{\uparrow} ist normiert auf den Wert vor Anregung. Die Besetzung von S_{\downarrow} (rechte Achse) ist skaliert unter der Annahme, dass beide Zustände die gleiche Zustandsdichte und das gleiche Photoemissions-Matrixelement haben.

5.4.3 Besetzung und Linienbreite des Oberflächenzustandes

Abbildung 5.18 zeigt die transiente Besetzung des Oberflächenzustands S_{\uparrow} (●) und S_{\downarrow} (□) nach optischer Anregung, normiert auf den Wert vor der Anregung. Diese Transienten wurden aus der Fläche im Photoelektronenspektrum unterhalb des jeweiligen Oberflächenzustands berechnet, nachdem der Anteil des Leitungsbands (gestrichelte Linie in Abb. 5.16) subtrahiert wurde. Die Integrationsgrenzen sind $-1 \text{ eV} < E - E_F < 0$ für S_{\uparrow} und $0 < E - E_F < 1 \text{ eV}$ für S_{\downarrow} . Die Besetzung von S_{\uparrow} oberhalb des Fermi-Niveaus und die Besetzung von S_{\downarrow} unterhalb wurden also jeweils vernachlässigt. Ein Blick auf Abb. 5.16 (unten) zeigt, dass der dadurch gemachte Fehler relativ klein ist (ca. 10% des Signals).

Die Skalierung der Besetzung für S_{\downarrow} (rechte Achse der Abb. 5.18) basiert auf der Annahme, dass bei voller Besetzung die Flächen unter den Lorentzlinien beider Zustände S_{\uparrow} , S_{\downarrow} gleich sind. Dies beinhaltet, dass beide Zustände die gleiche Zustandsdichte und das gleiche Matrixelement für die Photoemission haben. Da es sich um die Spin-Subbänder des gleichen austauschtaufgespaltenen Zustands handelt, ist die erste Annahme sicher ziemlich gut erfüllt. Für das Matrixelement ist der Überlapp der Wellenfunktionen von S_{\uparrow} bzw. S_{\downarrow} mit dem Photoemissions-Endzustand relevant. Da die Wellenfunktionen der beiden Oberflächenzustände in etwa gleich sind [Kur02], ist auch die zweite Annahme gerechtfertigt. Daraus folgt, dass die Kurven in Abb. 5.18 zumindest näherungsweise die tatsächliche Besetzung widerspiegeln. Der Unterschied in der Besetzung ist daher durch Pump-Prozess verursacht, also durch die Matrixelemente und den Phasenraum für die entsprechenden optischen Übergänge.

Gemäß Abb. 5.18 bricht die Besetzung von S_{\uparrow} innerhalb 50 fs auf ca. 75% des Ausgangs-

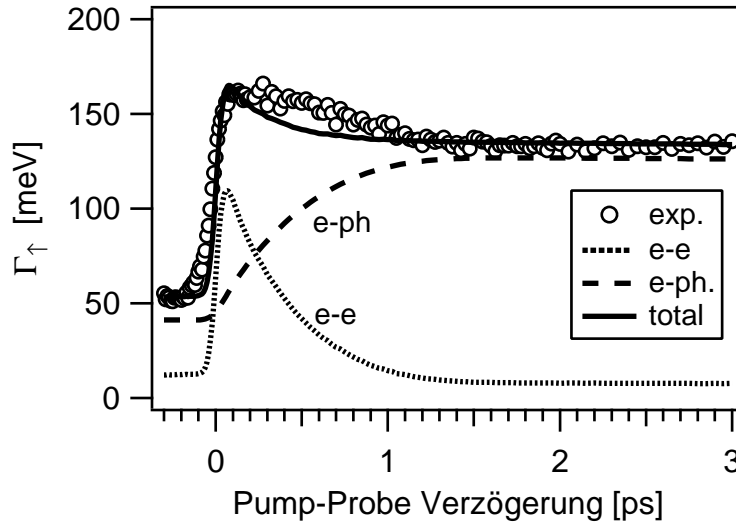


Abbildung 5.19: Transiente Linienbreite der besetzten Komponente S_{\uparrow} des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1.2$ mJ/cm² (○). Die Linienbreite kann durch Beiträge der Elektron-Elektron- (e-e, gepunktete Linie) und der Elektron-Phonon-Streuung (e-ph, gestrichelte Linie) modelliert werden. Die durchgezogene Linie ist die Summe dieser Beiträge.

wertes ein und kehrt nach etwa 1 ps auf einen neuen, kleineren Quasi-Gleichgewichtswert zurück. Gleichzeitig wird S_{\downarrow} nur zu etwa 6% populiert, also einen Faktor 4 weniger. Skaliert man die Besetzung von S_{\downarrow} um diesen Faktor 4, so liegen beide Kurven für $\Delta t \leq 400$ fs exakt übereinander.⁶ Danach fällt die Besetzung von S_{\downarrow} etwas schneller als die von S_{\uparrow} zunimmt. Die relativ langsame Wiederkehr der S_{\uparrow} -Population (0.2 ps^{-1}) ist durch die hohe und langsam fallende Elektronentemperatur und die Nähe des Zustands zum Fermi-Niveau bedingt und sollte deswegen nicht als Einteilchen-Lebensdauer des Zustands bzw. Photoloches interpretiert werden. Der neue Gleichgewichtswert bei $\Delta t = 2$ ps von nur 0.93 der ursprünglichen Besetzung rührt daher, dass der Zustand in Richtung Fermi-Niveau rückt (s. Abschn. 5.4.4) und aufgrund des verbleibenden Temperaturanstiegs thermisch weniger stark besetzt wird. Für S_{\downarrow} gelten analoge Betrachtungen.

Abbildung 5.19 zeigt die transiente Linienbreite Γ_{\uparrow} der besetzten Komponente S_{\uparrow} des Oberflächenzustands nach intensiver Anregung mit einem optischen Pump-Puls, extrahiert durch Anpassen der Modellfunktion Gl. 5.1 an die Messung in Abb. 5.14. Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht bei negativen Verzögerungszeiten steigt die Linienbreite innerhalb der Zeitauflösung des Experiments (≈ 50 fs) um etwa den Faktor drei von 55 meV auf 160 meV. Anschließend fällt sie innerhalb einer Pikosekunde auf einen Wert von etwa 130 meV. Bereits aus diesem Zeitverlauf lassen sich Rückschlüsse über die ablaufenden Elementarprozesse ziehen. Die Linienbreite eines Zustands, in diesem Fall des Photoloches im Oberflächenzustand, wird durch Streuprozesse bestimmt, wie bereits in Abschnitt 1.2 diskutiert. In Gadolinium kommen hierfür die Elektron-Elektron-, Elektron-Phonon-

⁶Es ist vermutlich Zufall, dass der Faktor genau 4 ist.

und Elektron-Magnon-Streuung in Frage. Des weiteren kann zwischen Intrabandstreuung (innerhalb des Oberflächenbandes) und Interbandstreuung mit Volumenzuständen unterschieden werden. In [Eig02] wurde für die delokalisierten Oberflächenzustände von Edelmetall-Oberflächen gezeigt, dass die Intrabandstreuung nur einen sehr geringen Beitrag zur Linienbreite macht. Es ist daher plausibel, dass für die stark lokalisierten Oberflächenzustände auf Gd die Intrabandstreuung vernachlässigbar ist, also Streuprozesse mit Volumenzuständen die Linienbreite dominieren.

Die bisherigen Studien der Linienbreite fanden im thermischen Gleichgewicht statt [Fed02, Reh03]. Dabei wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit der Linienbreite beobachtet, die von der e-ph-Streuung dominiert wird, während die e-e-Streuung bei Temperaturen unter 300 K nur unwesentlich zur Temperaturabhängigkeit beiträgt und als konstanter Beitrag berücksichtigt wird. Der Beitrag der e-ph-Streuung zur Linienbreite

$$\Gamma_{\text{e-ph}} \approx 2\pi\lambda k_{\text{B}}T, \quad (5.3)$$

ist proportional zum *mass enhancement* Parameter λ , der die Stärke der e-ph-Kopplung beschreibt (s. Abschn. 1.2.2). Die Temperaturabhängigkeit rührt von der linearen Temperaturabhängigkeit der Phononen-Besetzungszahl her [Eig02]. Es ist daher plausibel, für die zeitaufgelöste Messung in Gl. 5.3 die transiente Gittertemperatur T_{ph} einzusetzen. Diese kann durch eine Simulationsrechnung mit dem 2TM beschafft werden. Das Ergebnis für $\Gamma_{\text{e-ph}}$ mit $\lambda = 0.95$ ist in Abb. 5.19 als gestrichelte Linie eingezeichnet.

Da bereits plausibel begründet wurde, dass die e-e-Streuung mit Elektronen in Volumenzuständen stattfindet, kann der Beitrag der e-e-Streuung zur Linienbreite der Fermi-Liquid-Theorie entnommen werden:

$$\Gamma_{\text{e-e}} = \beta[(\pi k_{\text{B}}T)^2 + (E_{\text{i}} - E_{\text{F}})^2]. \quad (5.4)$$

Der Beitrag proportional E^2 rührt vom Phasenraum für die Streuung mit dem kalten Fermi-See ($T = 0$ K). Der T^2 -Term berücksichtigt die thermische Verbreiterung der Fermi-Verteilung und den dadurch vergrößerten Phasenraum und ist vernachlässigbar, wenn $E_{\text{i}} > k_{\text{B}}T$. In Gd ist bei 300 K dieser Term nur etwa 2 meV, während der E^2 -Term 10 meV beiträgt. Bei hohen Temperaturen von $T = 2000$ K dominiert dagegen der T^2 -Term mit 90 meV, während der E^2 -Term aufgrund der Verschiebung von S_{\uparrow} in Richtung E_{F} kleiner wird. Setzt man in Gl. 5.4 für T die transiente Elektronentemperatur aus dem 2TM und für E_{i} die transiente Bindungsenergie aus Abb. 5.16 bzw. 5.20 ein, so erhält man für einen Wert von $\beta = 0.2 \text{ eV}^{-1}$ die gepunktete Linie in Abb. 5.19, also den Beitrag der e-e-Streuung zur Linienbreite.

Wegen der hohen transienten Elektronentemperatur von $T_{\text{el}} \approx 2000$ K direkt nach der Anregung dominiert dieser Term in den ersten 200 fs die totale Linienbreite (durchgezogene Linie), die entsprechend der Matthiessen-Regel berechnet werden kann

$$\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{e-e}} + \Gamma_{\text{e-ph}} \quad (5.5)$$

Die Werte für β und λ wurden so gewählt, dass die gemessene transiente Linienbreite möglichst gut reproduziert wird und sind konsistent mit Literaturwerten [Fed02, Reh03].

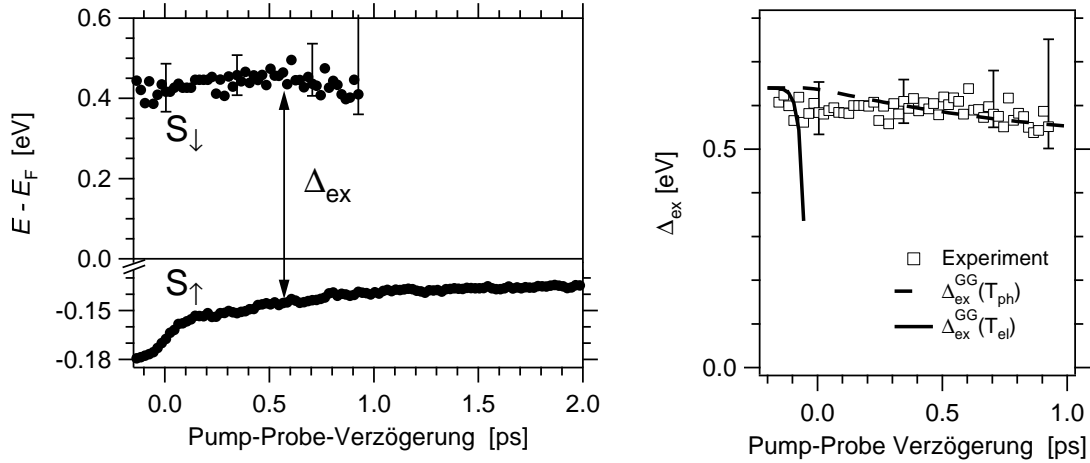


Abbildung 5.20: Links: Energetische Position der besetzten (S_\uparrow) und unbesetzten (S_\downarrow) Komponente des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{abs} = 1.2$ mJ/cm² (●). Während S_\uparrow um etwa 45 meV in Richtung E_F wandert, ändert sich die Bindungsenergie von S_\downarrow im Rahmen der Fehlerbalken kaum. Rechts: transiente Austauschspaltung Δ_{ex} dieses Zustands (□), die im Rahmen der Fehlerbalken konstant bleibt. Die erwartete Zeitabhängigkeit der Austauschspaltung, wenn diese der Elektronentemperatur (durchgezogene Linie) bzw. der Gittertemperatur (gestrichelte Linie) folgen würde (vgl. Abb. 1.5 und [Bod98, Get98]) ist zusätzlich eingezeichnet.

Eine Linienbreite von $\Gamma_{e-e} = 100$ meV direkt nach der Anregung entspricht einer e-e-Streuzzeit von etwa 7 fs, verglichen mit 10 meV bzw. 65 fs vor Anregung (Gl. 1.5). Linienbreiten von $\Gamma_{e-ph} = 40$ meV vor der Anregung und 120 meV danach implizieren e-ph-Streuzzeiten von 16 bzw. 5 fs. Man kann daher schlussfolgern, dass direkt nach der optischen Anregung in den ersten 200 fs die e-e-Streuung der dominante Streumechanismus ist, während zu anderen Zeiten die e-ph-Streuung dominiert.

Die Elektron-Magnon (e-m)-Streuung wurde bis hier nicht explizit berücksichtigt. Sie ist aber implizit in den temperaturabhängigen Messungen der Linienbreite [Reh03] enthalten und ist daher in der vorliegenden Arbeit in Γ_{e-ph} berücksichtigt. In [Fed02, Weg04] wurde gezeigt, dass der Beitrag der e-m-Streuung zur Linienbreite des besetzten Oberflächenzustands S_\uparrow gering (14 meV) im Vergleich zur e-ph-Streuung ist, während er für die unbesetzte Komponente S_\downarrow bei tiefen Temperaturen ($T \approx 20$ K) etwa 0.1 eV beiträgt.

Die verbleibende kleine Diskrepanz zwischen Messung und Modell bei $\Delta t \approx 500$ fs in Abb. 5.19 könnte von dynamischen Beiträgen der e-m-Streuung herrühren oder durch e-ph-Streuung, für die in Gl. 5.3 der Unterschied zwischen Elektronen- und Gittertemperatur nicht berücksichtigt worden ist.

5.4.4 Austauschspaltung des Oberflächenzustandes

Die energetischen Positionen E_{S_\uparrow} und E_{S_\downarrow} des Oberflächenzustands S_\uparrow bzw. S_\downarrow nach intensiver optischer Anregung sind in Abb. 5.20 links gezeigt. Die Werte wurden aus den Daten

in Abb. 5.14 durch Anpassen der Modellfunktion Gl. 5.1 gewonnen. Man sieht, dass die besetzte Komponente S_{\uparrow} nach optischer Anregung innerhalb 1 ps um etwa 45 meV in Richtung Fermi-Niveau wandert. Der normalerweise unbesetzte Zustand S_{\downarrow} ändert währenddessen seine energetische Position kaum. Allerdings lässt sich diese nur mit einem Fehler von etwa ± 50 meV bestimmen, da seine Linienbreite vergleichsweise groß ist (≈ 0.25 eV) und der Zustand zusätzlich auf dem sich ändernden Untergrund der heißen Elektronen liegt (Abb. 5.14). Da die Population oberhalb des Fermi-Niveaus nach der optischen Anregung innerhalb 1 ps wieder abnimmt, wird auch die Bestimmung der energetischen Position von S_{\downarrow} mit wachsender Pump-Probe-Verzögerungszeit schwieriger, was durch die größer werdenden Fehlerbalken verdeutlicht wird.

Im rechten Teil von Abb. 5.20 ist die Austauschspaltung $\Delta_{\text{ex}} = E_{S_{\uparrow}} - E_{S_{\downarrow}}$ des Oberflächenzustands dargestellt (\square). Offensichtlich bleibt Δ_{ex} trotz der intensiven Anregung (verdeutlicht durch den starken Anstieg der Energiedichte im Elektronensystem, s. Abb. 5.15) nahezu konstant. Die Temperaturabhängigkeit im thermischen Gleichgewicht $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T)$ wurde mit Rastertunnelspektroskopie bestimmt [Bod98, Get98], Abb. 5.4 zeigt eine eigene Messung.

Interessant ist nun die Frage, ob die Austauschspaltung Δ_{ex} von der Elektronentemperatur oder von der Gittertemperatur bestimmt wird. Setzt man in die statische Temperaturabhängigkeit von $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}$ die transiente Elektronentemperatur ein, so erhält man die durchgezogene Linie $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T_{\text{el}})$ in Abb. 5.20, rechts. Bei Verwendung der transienten Gittertemperatur, bestimmt durch Simulationsrechnungen mit dem 2TM, erhält man die gestrichelte Linie $\Delta_{\text{ex}}^{\text{GG}}(T_{\text{ph}})$. Der Vergleich mit den Messergebnissen zeigt, dass die Austauschspaltung keinesfalls mit der Elektronentemperatur skaliert. Vielmehr liegt ein Zusammenhang mit der Gittertemperatur nahe. Die Abbildung zeigt auch, dass der durch die optische Anregung bewirkte Temperaturanstieg nach 1 ps nicht so hoch ist, dass es zu einer drastischen Verringerung der Austauschspaltung kommen muss. Der Grund hierfür ist sicherlich in der Wärmekapazität (Abb. 1.8) zu suchen, die zur Curie-Temperatur hin stark ansteigt.

5.4.5 Spin-Polarisation des Oberflächenzustandes

Eine die Austauschspaltung ergänzende Information über die transiente Spin-Polarisation (Gl. 1.16) im Oberflächenzustand kann mit der zeitaufgelösten Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) gewonnen werden. Solche Messungen wurden von Alexey Melnikov und Ilie Radu an einem zweiten Experiment unter vergleichbaren Präparations- und Anregungsbedingungen durchgeführt [Mel03]. Abbildung 5.21, rechts zeigt schematisch das Messprinzip. Bei SHG handelt es sich um eine nichtlineare optische Pump-Probe-Technik, wobei der Probe-Schritt in der Erzeugung von Licht der zweiten Harmonischen (400 nm) an der Gd(0001)-Oberfläche besteht. In zentrosymmetrischen Kristallen ist dies nur an der Oberfläche möglich [She99], weshalb die SHG in Gd sehr oberflächenempfindlich ist (ca. 1 Atomlage). Der SHG-Prozess (Pfeile in Abb. 5.21) erfolgt resonant über die Oberflächenzustände der Gd(0001)-Oberfläche [Mel02]. Daher ist diese Methode ausgesprochen empfindlich auf Änderungen der elektronischen Struktur an der Oberfläche.

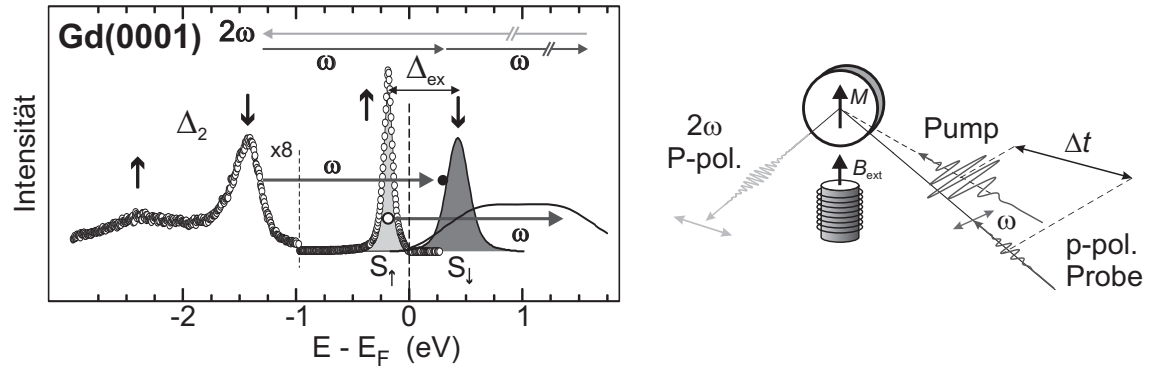


Abbildung 5.21: Links: Energiediagramm der Gd(0001)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt nach [Mel03], zusammengesetzt aus Daten der Photoemission, Rastertunnelspektroskopie [Reh03] und inverser Photoemission [Wes96]. Pfeile: Schematischer Prozess der SHG, nahezu resonant [Mel02] von der Minoritätskomponente des Δ_2 -Bandes über den unbesetzten Oberflächenzustand S_\downarrow (oberer und mittlerer Pfeil). Ein zweiter Kanal startet vom besetzten Oberflächenzustand S_\uparrow über unbesetzte Volumenbänder (unterster Pfeil). Als Folge ist das SHG-Signal verknüpft mit der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands [Mel03]. Rechts: Messprinzip der SHG. Die an der Oberfläche erzeugte Intensität der zweiten Harmonischen des Probe-Strahls wird in transversaler Geometrie im angelegten Magnetfeld B_{ext} gemessen.

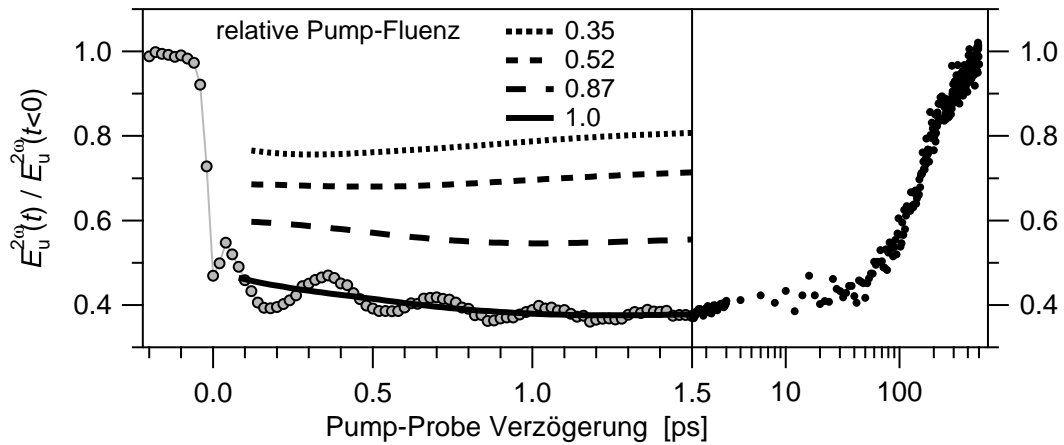


Abbildung 5.22: Magnetischer Beitrag $E_u^{2\omega}(t)$ des transienten Feldes der zweiten Harmonischen für die Gd(0001)-Oberfläche, normiert auf den ungepumpten Wert $E_u^{2\omega}(t < 0)$. Diese Größe ist proportional zur Spin-Polarisation des Oberflächenzustands S_\uparrow . Dicke Linien zeigen den inkohärenten Beitrag für eine Reihe von Pump-Fluenzen, bezogen auf $F_{\text{abs}} \approx 1 \text{ mJ/cm}^2$, aus [Lis05].

Die Intensität $I(2\omega)$ der zweiten Harmonischen wird für zwei entgegengesetzte Magnetisierungsrichtungen gemessen. Sie setzt sich aus den Feldern $\mathbf{E}_g^{2\omega}$ und $\mathbf{E}_u^{2\omega}$, die sich gerade bzw. ungerade bezüglich der Umkehrung der Magnetisierungsrichtung verhalten, zusammen [Mel03]: $I^{\uparrow\downarrow}(2\omega) = |\mathbf{E}_g^{2\omega} \pm \mathbf{E}_u^{2\omega}|^2$. Die Komponente $\mathbf{E}_u^{2\omega}$ muss daher magnetischen Ursprungs sein. Ihre relative Änderung (bezogen auf den ungepumpten Fall $t < 0$) lässt sich aus den Intensitäten $I^{\uparrow\downarrow}$ wie folgt berechnen [Mel03]:

$$\frac{\mathbf{E}_u^{2\omega}(t)}{\mathbf{E}_u^{2\omega}(t < 0)} = \frac{D^-(t)}{\sqrt{D^+(t)}} \quad \text{mit} \quad D^\pm(t) := \frac{I^\uparrow(t) \pm I^\downarrow(t)}{I^\uparrow(t < 0) \pm I^\downarrow(t < 0)}. \quad (5.6)$$

Aufgrund des resonanten Charakters des SHG-Übergangs (siehe Abb. 5.21), ist die Größe $\mathbf{E}_u^{2\omega}(t)/\mathbf{E}_u^{2\omega}(t < 0)$ mit der Spin-Polarisation des Oberflächenzustands verknüpft [Mel03], insbesondere verschwindet sie oberhalb der Curie-Temperatur [Mel04].

Abbildung 5.22 zeigt dieses Signal für eine Pump-Fluenz⁷ von $F_{\text{abs}} \approx 1 \text{ mJ/cm}^2$ (Kreise). Die Messung wurde im angelegten Magnetfeld (500 Gauss) eines UHV-Elektromagneten in transversaler Geometrie durchgeführt, d. h. mit äußerem Magnetfeld in der Filmebene und senkrecht zur optischen Einfallsebene. Das Signal ist normiert auf den Wert vor der Anregung. Man sieht, dass die Spin-Polarisation innerhalb der Pulsdauer um etwa 50% einbricht und für die nächsten 40 ps näherungsweise konstant bleibt. Nach 0.5 ns schließlich kehrt sie auf den Ausgangswert zurück. Dem Einbruch ist eine Oszillation mit einer Periode von 340 fs überlagert. Diese wird in Abschnitt 5.5 näher diskutiert und soll hier zunächst außer Betracht bleiben. Subtrahiert man den oszillatorischen Beitrag, erhält man die durchgezogene Linie. Für geringere Anregungsdichten bricht die Spin-Polarisation entsprechend weniger ein (gestrichelte Linien) – der Zusammenhang zwischen Pump-Fluenz und Einbruch ist näherungsweise linear.

5.4.6 Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte zusammengetragen, und es wird ein mikroskopisches Bild über die nach einer optischen Anregung ablaufenden Prozesse vorgeschlagen. Die Analyse der Linienbreite des Oberflächenzustands in Abschnitt 5.4.3 liefert Informationen über die Streuzeiten der möglichen Streuprozesse. Die Austauschspaltung (Abschn. 5.4.4) und die Spin-Polarisation (Abschn. 5.4.5) des Oberflächenzustands bieten Einblicke in die elektronische Struktur und die Spin-Dynamik.

Wie ist nun zu erklären, dass die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands um 60% einbricht, aber dessen Austauschspaltung näherungsweise unverändert bleibt? Es ist klar, dass das Stoner-Modell dies nicht erklären kann, denn man würde erwarten, dass die Austauschspaltung parallel mit der Spin-Polarisation einbricht. Vielmehr folgt aus den Messungen, dass das Spin-Mixing-Modell, welches schon im thermischen Gleichgewicht gültig ist (Abschn. 5.4.1), auch auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat.

⁷Im SHG-Experiment wird die Fokusgröße der Laserstrahlen mit einem Mikroskop bestimmt. Die angegebenen Fluenszen können deshalb um einen Faktor 2 falsch sein.

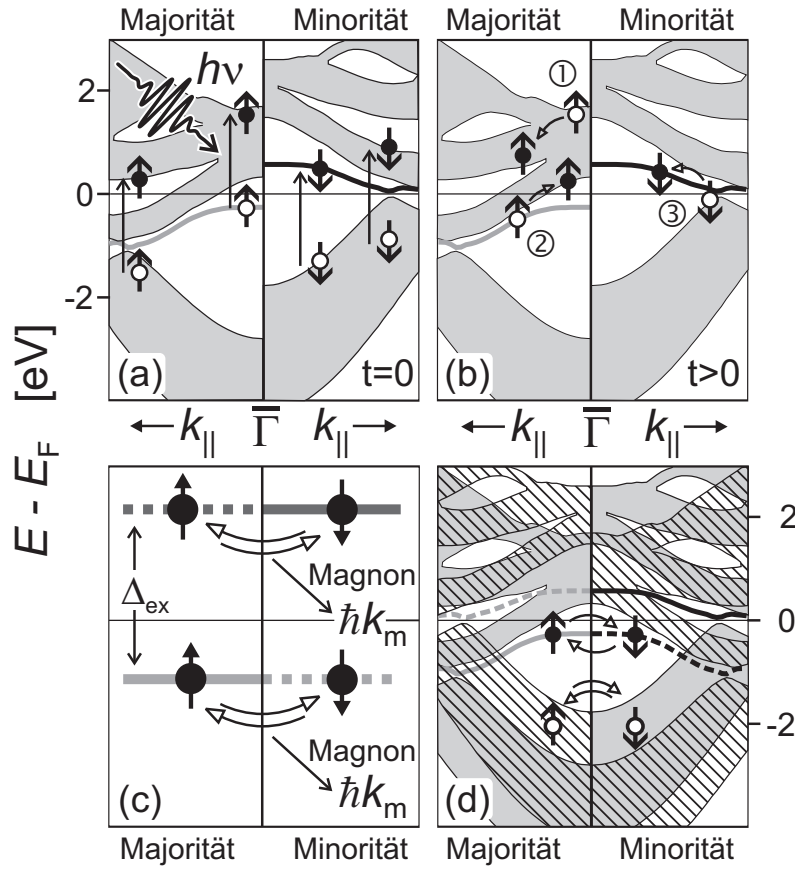


Abbildung 5.23: Projizierte Majoritäts- und Minoritäts-Bandstruktur von Gd(0001), nach [Kur02]. Die grauen Flächen entsprechen Volumenbändern, die dicken Linien Oberflächenzustände. Gestrichelte Linien und schraffierte Flächen stehen für die Spin-Mixing-Streuzustände gleicher Energie aber anderer Spin-Richtung. Die Teilabbildungen zeigen (a) optische Anregung von Elektron-Loch-Paaren, (b) Elektron-Elektron-Streuung, (c,d) Spin-Umklapp-Streuung zwischen Spin-Mixing-Zuständen.

Zunächst soll nun geklärt werden, welche mikroskopischen Prozesse für den Einbruch der Spin-Polarisation verantwortlich sind. Hierfür kommen prinzipiell in Betracht: (i) Die Erzeugung von vorzugsweise Minoritäts-Sekundärelektronen und der Elektronentransport von der Oberfläche weg. (ii) Spin-Bahn-Kopplung, welche Spin-Moment in Bahn-Moment umwandelt und (iii) Spin-Umklapp-Streuung innerhalb eines Spin-Mixing-Zustands bei gleichzeitiger Emission bzw. Absorption einer Spinwelle (Magnon).

Diese Prozesse werden jetzt anhand der schematischen spinaufgelösten Oberflächen-Bandstruktur von Gd(0001) in Abb. 5.23 diskutiert. Teilbild (a) zeigt den ersten Schritt, die optische Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Im Volumen erfolgt die Anregung aus besetzten Majoritäts- bzw. Minoritäts-Bändern wegen der Drehimpulserhaltung in unbesetzte Bänder des gleichen Typs (zur Reduktion der Spin-Polarisation durch Anregung mit zirkular polarisiertem Licht siehe [Koo03]). An der Oberfläche werden Elektronen vom Majoritäts-Oberflächenzustand S_{\uparrow} ins Leitungsband der Volumenbandstruktur angeregt

und gleichzeitig vom Δ_2 -Volumenband in den unbesetzten Minoritäts-Oberflächenzustand S_\downarrow (skizzierte Anregung nahe $\bar{\Gamma}$ im Teilbild (a)). Die optische Anregung reduziert somit die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand S_\uparrow, S_\downarrow und erhöht gleichzeitig die Spin-Polarisation im oberflächennahen Leitungsband. Durch Elektronen-Transport kann der so entstandene Gradient in der Spin-Polarisation des Leitungsbands abgebaut werden. Dabei wird an der Oberfläche der Unterschied der Spin-Polarisation von Oberflächenzustand und Leitungsband verringert. Der Drehimpuls verbleibt dabei im Elektronensystem.

Die primär angeregten heißen Elektronen relaxieren durch e-e-Streuung und erzeugen so eine große Anzahl von Sekundärelektronen, was durch den Anstieg des Signals bei $\Delta t = 0.1$ ps und $E - E_F < 0.3$ eV in Abb. 5.10 verdeutlicht wird. Teil (b) in Abb. 5.23 zeigt die e-e-Streuung. Diese kann zwischen Elektronen gleichen Spins, (1) und (2), oder als sog. Stoner-Anregung zwischen Elektronen verschiedenen Spins, (1) und (3), stattfinden. Beide Prozesse verringern die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand auf der Zeitskala der e-e-Streuzeit. Die Linienbreite des Oberflächenzustands von > 100 meV (Abschn. 5.4.3) impliziert eine Streuzeit von < 10 fs zwischen Elektronen im Oberflächenzustand und im Leitungsband. Wenn die Spin-Polarisation im Oberflächenzustand lediglich durch die Umverteilung der Elektronen zwischen Leitungsband und Oberflächenzustand (Teilbild a) zu einem Einbruch kommt, sollte sie auf der Zeitskala der Elektronen-Thermalisierung (ca. 100 bis 300 fs) bzw. der Repopulation des Oberflächenzustands (1 ps, Abb. 5.18) in Richtung des ursprünglichen Wertes zurückgehen. Dies wird aber nicht beobachtet. Die langanhaltende (40 ps) Absenkung der Spin-Polarisation in Abb. 5.22 muss daher durch Prozesse verursacht werden, die das Drehmoment aus dem Leitungs-/Oberflächen-Band in ein weiteres Subsystem transferieren.

Üblicherweise wird die Spin-Bahn-Kopplung für den Transfer von Drehmoment aus den Elektronenspins in Bahnmomente verantwortlich gemacht [Zha02, Rhi03]. In Gadolinium ist die Spin-Bahn-Kopplung allerdings sehr klein [CT03] und kann schon deshalb ausgeschlossen werden, weil Übergänge zwischen Leitungsband und dem Oberflächenzustand das Bahnmoment nicht ändern, da beide d-artige Wellenfunktionen haben [Kur02].

Ein Einbruch des magneto-optischen Signals innerhalb 100 fs wurde bereits für Nickel beobachtet [Bea96, Hoh97a, Koo00], wobei von Koopmans *et al.* [Koo00] angezweifelt wurde, dass es sich um einen rein magnetischen Effekt handelt. Vielmehr wurde argumentiert, dass der schnelle Einbruch durch Ausbleichen des optischen Übergangs zustandekommt und die Magnetisierung erst auf der Zeitskala von 0.5 ps einbricht. Dies kann in der vorliegenden Messung nicht der Fall sein, denn ein Ausbleichen kann nur solange Bestand haben, wie die Elektronenpopulation von der Verteilung ohne Pumpenanregung stark abweicht. In der zeitaufgelösten Photoemission ist aber klar zu sehen, dass in Gadolinium nach 1 ps die heißen Elektronen relaxiert sind (Abb. 5.14). Somit kann das SHG-Signal in Abb. 5.22 nicht mit Ausbleich-Effekten erklärt werden, da der Einbruch ca. 40 ps bestehen bleibt.

Als dritter möglicher Mechanismus bleibt somit die Spin-Umklapp-Streuung von Elektronen in Spin-Mixing-Zuständen. Die zeitaufgelöste Photoemission zeigt, dass das Spin-Mixing-Modell auf der Femtosekunden-Zeitskala gültig bleibt. Teil (c) der Abb. 5.23 zeigt schematisch zwei mögliche e-e-Streuprozesse, wobei zusätzlich ein Magnon $\hbar k_m$ emittiert bzw. absorbiert wird. Im unteren Streuprozess streut ein Majoritäts-Elektron quasiela-

stisch mit einem weiteren nicht abgebildeten Elektron in einen Minoritäts-Zustand bei der gleichen Energie (dicke gestrichelte Linie). Dabei klappt der Spin des ursprünglichen Majoritäts-Elektrons um und reduziert so die Spin-Polarisation bei der entsprechenden Energie. Sein Streupartner muss den Spin nicht umklappen, denn der Verlust an Drehimpuls wird durch Absorption eines Magnons (vermutlich im 4f-Elektronensystem) kompensiert. Da die maximale Magnonen-Energie $\hbar\omega_m = 24$ meV ist [Koe70], kann der Übergang innerhalb der Linienbreite der Oberflächenzustände stattfinden. In Abschnitt 5.4.3 wurde anhand der transienten Linienbreite des Oberflächenzustands S_\uparrow gezeigt, dass die e-e-Streuung direkt nach der optischen Anregung der dominierende Streuprozess ist. Somit ist auch dies ein Hinweis darauf, dass e-e-Streuung der entscheidende Prozess ist, um die Spin-Polarisation zu reduzieren, denn diese bricht ja innerhalb der Puls-Breite ein. Die Erzeugung von Sekundärelektronen durch e-e-Streuung führt zu einer Zunahme verfügbarer Streupartner, so dass die Zahl der umgeklappten Spins größer sein kann, als die Zahl der absorbierten Photonen.

Ein solche Spin-Umklapp-Streuung wurde bereits von Fedorov [Fed02] und Wegner [Weg04] vorgeschlagen, um die etwa 0.1 eV größere Linienbreite des Minoritäts-Oberflächenzustands S_\downarrow zu erklären. Es existiert eine Reihe von weiteren Arbeiten, die von einer vergleichsweise starken Elektron-Magnon-Kopplung, vergleichbar mit der e-ph-Kopplung, bei Gd berichten [Ful83, Son85, Skr90]. Experimente zur spinaufgelösten Photoemission sehen Hinweise auf starke Spin-Umklapp-Streuung [Mau81, Mul92], die sich in einer sehr kleinen spinabhängigen Elektronen-Austrittstiefe von nur 5 Å bei $E - E_F = 6$ eV äußert [Mei82, Pau90]. Kürzlich haben Maiti *et al.* [Mai02] mit spinaufgelöster Photoemission gezeigt, dass das Spin-Mixing sowohl für Leitungsband- als auch für Oberflächenzustände vorliegt. Da die optische Anregung auch im oberflächennahen Volumen erfolgt, ist es plausibel dass die Spin-Umklapp-Prozesse sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen stattfinden. Damit hätte die Spin-Umklapp-Streuung allgemeine Bedeutung für die Entmagnetisierung durch optische Anregung. Beide Streuprozesse sind in Abb. 5.23d gezeigt, wobei die Magnonen-Streuzustände jeweils schraffiert dargestellt sind.

Fazit

Zusammenfassend ergibt sich für Gadolinium folgendes Bild: Im thermischen Gleichgewicht wird die elektronische Struktur von Gd durch das Spin-Mixing-Modell beschrieben. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies auch nach starker optischer Anregung mit Elektronentemperaturen oberhalb von 1000 K gilt. Im Gegensatz zum Bandferromagneten Nickel [Hoh97a, Rhi03] folgt die Austauschaufspaltung in Gadolinium nicht der Elektronentemperatur. Wenn überhaupt, bricht die Austauschaufspaltung des Oberflächenzustands nach optischer Anregung innerhalb der experimentellen Auflösung nur minimal ein und folgt der Gittertemperatur. Die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands bricht dagegen innerhalb der zeitlichen Auflösung der Experiments ein. Der dafür verantwortliche mikroskopische Mechanismus ist vermutlich ein Elektron-Magnon-Streuvorgang, bei dem der Spin eines Majoritäts-Elektrons im Leitungsband umgeklappt und gleichzeitig ein Magnon absorbiert wird. Es bleibt aber unklar, ob es sich um ein Magnon im Leitungsband oder im 4f-System handelt.

Drehimpuls wird somit aus dem Oberflächenzustand in einen anderen Teil der Bandstruktur transferiert. Die Messung der Austauschspaltung der Δ_2 -Volumenbänder wäre sehr wünschenswert, um dies zu überprüfen. Im Prinzip ist das mit dem aktuellen Experiment möglich. Vermutlich ist ein schneller Einbruch aber auch nur in der Spin-Polarisation zu beobachten, so dass ein Experiment mit spinaufgelöster Photoemission wünschenswert wäre.

Die direkte zeitaufgelöste Beobachtung der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Magnons an einer Festkörperoberfläche ist technologisch momentan nicht möglich. Kürzlich wurde erstmalig ein Oberflächen-Magnon mit spinaufgelöster Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) beobachtet [Vol03], allerdings mit einer vergleichsweise hohen Energie von $\hbar\omega_m \geq 500$ meV und nicht zeitaufgelöst. Die üblicherweise verwendete inelastische Neutronenstreuung ist nicht ausreichend oberflächenempfindlich [Sch00] – die Anregung beschränkt sich ja auf die optische Eindringtiefe von etwa 25 nm.

Eine zeitaufgelöste Spektroskopie der 4f-Elektronen wäre höchst wünschenswert. Das magnetische Moment der 4f-Elektronen trägt 90% zur Magnetisierung bei, somit wäre die Messung ihrer Spin-Polarisation ein sehr direktes Maß für die Magnetisierung. Leider ist die zeitaufgelöste Photoemission wegen der großen Bindungsenergie $E - E_{\text{vak}} > 11$ eV der 4f-Elektronen und der damit notwendigen hohen Photonenenergien im Labor noch nicht möglich. Die Erzeugung höherer Harmonischer in Gaszellen ist eine vielversprechende Möglichkeit zur Erzeugung hoher Photonenenergien. Eine Herausforderung wird hier die Bewältigung der Raumladungsprobleme, verursacht durch die vielen photoemittierten Elektronen, sein (Abschn. 1.5.7).

Wichtig wäre auch eine *spinaufgelöste* Messung der Dynamik im Oberflächenzustand mit der Photoemission. Die vorliegende Messung der Spin-Polarisation mit SHG ist nicht völlig ohne Zweifel. Prinzipiell tragen zum SHG-Signal nämlich mindestens zwei Kanäle bei, siehe Abb. 5.21. Der eine Kanal nutzt S_\downarrow als Zwischenzustand, der andere S_\uparrow als Anfangszustand. Allerdings sind die relativen Beiträge beider Kanäle nicht bekannt. Zudem konnte bislang kein Einbruch im magnetischen SHG-Signal größer als 60% beobachtet werden, selbst bei Start-Temperaturen nahe der Curie-Temperatur. Es ist also nicht klar, ob das magnetische SHG-Signal direkt proportional zur Spin-Polarisation des Oberflächenzustands ist – eine Messung mit spinaufgelöster Photoemission würde hier Klarheit schaffen.

5.5 Kohärente Dynamik

In diesem Abschnitt soll die Dynamik von kohärenten⁸ Gitter- und Magnonen-Schwingungen, die nach intensiver optischer Anregung an der Gd(0001)-Oberfläche auftreten, besprochen werden. Die Untersuchung von kohärenten Schwingungen bietet die Möglichkeit, mit der Information über die Phase mehr über den Anregungs- und Zerfallmechanismus dieser Schwingungen zu lernen.

⁸Mit „kohärent“ ist einerseits die feste Phasenbeziehung zum Pump-Puls gemeint, andererseits auch die feste Phasenbeziehung zwischen Gitter- und Magnonen-Welle.

Eine Verknüpfung von Gitter-Deformation und Magnetismus wird als magneto-elastischer Effekt bezeichnet. Üblicherweise wird die Spin-Bahn-Kopplung für diese Wechselwirkung verantwortlich gemacht [Coq77]. Von dieser ist jedoch bekannt, dass sie in Gd sehr klein ist [CT03]. Dies äußert sich auch darin, dass die Magnonen-Dispersionskurve [Koe70] in Gd keine Anzeichen von Kopplung an Kreuzungspunkten mit der Phononen-Dispersion [Rao74] zeigt (vgl. Abb. 5.25).

Kohärente Phononen sind in Halbleitern und Halbmetallen bereits vielfach untersucht worden [Gar96, Cha97, Lob01, Has02]. Kürzlich haben Hase *et al.* [Has05] eine systematische Untersuchung von optisch angeregten kohärenten Phononen in Metallen veröffentlicht. I. Radu und A. Melnikov hatten zuvor erstmals ein kohärentes Phonon in Gd(0001) mit SHG beobachtet [Mel03]. Die Oszillation war sowohl im nicht-magnetischen als auch im magnetischen Signal der SHG zu erkennen und wurde entsprechend als gekoppelte Phonon-Magnon-Mode interpretiert. Abbildung 5.24 oben zeigt die Oszillation im nicht-magnetischen Signal $\mathbf{E}_g^{2\omega}(t)/\mathbf{E}_g^{2\omega}(t < 0)$, während Abb. 5.22 die Oszillation im magnetischen Signal der SHG zeigt. Der oszillatorische Beitrag zu den jeweiligen Signalen lässt sich durch eine gedämpfte Cosinus-Funktion beschreiben,

$$\Delta E_{S_\uparrow}(t) = A_0 e^{-t/\tau} \cdot \cos([\phi + \Omega t + bt^2]2\pi). \quad (5.7)$$

Die Parameter sind [Bov04]: Frequenz $\Omega = 2.80$ THz, Dämpfungskonstante $\tau = 0.86$ ps. Der quadratische Phasenterm bt^2 beschreibt eine lineare Verschiebung der instantanen Schwingungsfrequenz $\partial\Omega/\partial t = 2b$ mit zunehmender Zeit zu höheren Frequenzen hin und hat einen Wert von $\partial\Omega/\partial t = 0.17$ THz/ps.

Die Beobachtung dieser kohärenten Phonon-Magnon-Mode war der Anlass, die Gd(0001)-Oberfläche genauer mit der zeitaufgelösten Photoemission zu untersuchen, um mehr über den Anregungsprozess des Phonons zu lernen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden nun vorgestellt.

5.5.1 Ergebnisse

Abbildung 5.24 zeigt im mittleren Teil nochmals auf einem vergrößerten Maßstab die energetische Position E_{S_\uparrow} der besetzten Komponente S_\uparrow des Oberflächenzustands von Gd(0001) nach einer intensiven optischen Anregung (vgl. Abb. 5.20 links unten). Die Position von S_\uparrow wurde aus Photoelektronenspektren durch Anpassen einer Modellfunktion, wie in Abb. 5.16 gezeigt, bestimmt. Die vorliegende Messung wurde bei einer Proben-Temperatur von 40 K mit einer Pump-Photonenenergie von $h\nu_1 = 1.50$ eV und absorbierten Pump-Fluenz von $F_{\text{abs}} = 1$ mJ/cm² und einer Probe-Photonenenergie von $h\nu_2 = 6.0$ eV gewonnen. Um die sehr kleine Modulation der Bindungsenergie nicht durch das Eigenrauschen der Spannungsquelle für das Probenpotential zu überdecken, wurde dieses Potential durch eine Batterie mit Spannungsteiler vorgegeben und konnte so während der Messung auf besser als 10 μ V stabil gehalten werden (vgl. Abb. 1.9 und 2.4).

Die inkohärente Dynamik äußert sich in Abb. 5.24, Mitte als kontinuierliches Verschieben des Oberflächenzustands in Richtung Fermi-Niveau auf einer Zeitskala von 1.5 ps, wie

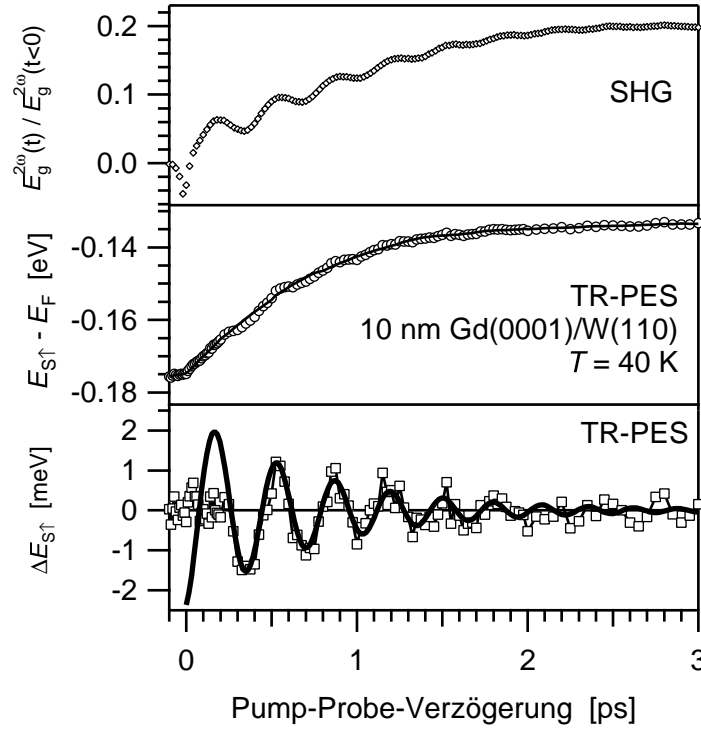


Abbildung 5.24: Oben: nicht-magnetischen Komponente $E_g^{2\omega}(t)/E_g^{2\omega}(t < 0)$ der SHG (\diamond), zeigt ein kohärentes Phonon [Mel03]. Mitte: Transiente energetische Lage der besetzten Komponente S_{\uparrow} des Oberflächenzustands von Gd(0001)/W(110) nach einem Pump-Puls mit $h\nu_1 = 1.5$ eV und $F_{\text{abs}} = 1$ mJ/cm² (\circ). Die durchgezogene Linie ist der nicht-oszillierende Anteil, ermittelt durch Anpassen eines Polynoms 4. Ordnung. Unten: Oszillierender Anteil der Bindungsenergie von S_{\uparrow} (\square) und gedämpfte Cosinus-artige Modellfunktion Gl. 5.7 (Linie).

bereits in Abschn. 5.4.4 beschrieben. Sie kann durch ein Polynom 4. Grades (durchgezogene Linie) parametrisiert und anschließend subtrahiert werden, um die kohärente Dynamik offenzulegen. Das Ergebnis ist im unteren Teil von Abb. 5.24 (\square) zu sehen. Die im mittleren Teil der Abbildung nur schwach sichtbare Oszillation tritt nun deutlich zu Tage.

Auch diese Oszillation lässt sich im Zeitbereich $\Delta t \in [250, 1750]$ fs durch eine gedämpfte Cosinus-Funktion Gl. 5.7 beschreiben. Die durchgezogene Linie im unteren Teil der Abbildung zeigt diese Funktion für folgende Parameter: Anfangsamplitude $A_0 = 2.2$ meV, Dämpfungskonstante $\tau = 720$ fs, Anfangsphase $\phi = 18^\circ$, Schwingungsfrequenz $\Omega = 3.0$ THz, Frequenzverschiebung $\partial\Omega/\partial t = 0.48$ THz/ps. Die gute Übereinstimmung dieser Parameter mit denen der SHG-Messung zeigt, dass es sich in beiden Fällen um das selbe Phänomen handelt.

Im folgenden Abschnitt sollen die Erkenntnisse besprochen werden, die man aus Frequenz, Phase und Amplitude der Oszillation über ihren Anregungsmechanismus gewinnen kann.

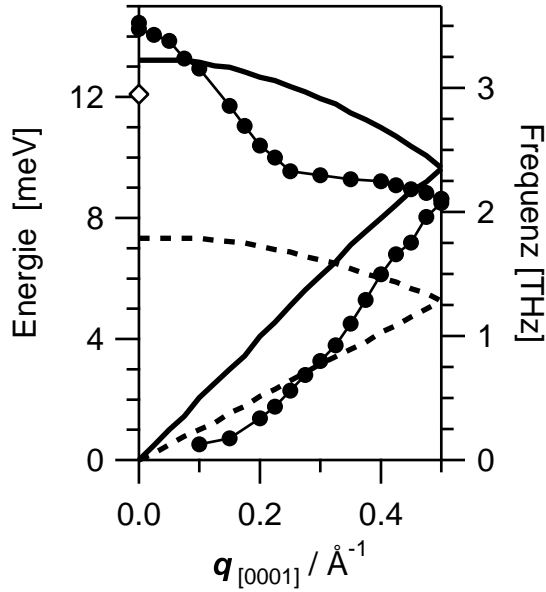


Abbildung 5.25: Dispersionskurven für Magnonen (\bullet), gemessen mit Neutronenstreuung [Koe70] und longitudinale (Linie) sowie transversale (gestrichelte Linie) Phononen, berechnet in [Rao74] entlang der [0001]-Richtung von Gadolinium. Die gemessene Frequenz der Oszillation ist als Raute bei $f = 3$ THz und $q = 0$ eingezeichnet.

5.5.2 Diskussion

Die Oszillation der Energieposition von S_{\uparrow} wird in diesem Abschnitt diskutiert. Als erstes wird die Natur der beobachteten Oszillation (Gitterschwingung) besprochen. Anschließend wird der Anregungsmechanismus anhand der Anfangsphase ϕ diskutiert. Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen kann schließlich die anfängliche Richtung und die Amplitude der Gitterschwingung bestimmt werden. Viele der offenen Fragen wurden bereits durch die SHG-Messungen [Mel03] beantwortet, doch eine Reihe von Punkten können nur mit den vorliegenden Photoemissions-Messungen geklärt werden.

Zunächst stellt sich die Frage nach der Natur der beobachteten Oszillation. Die Frequenz von 3 THz liegt im Bereich von typischen Phononen- und Magnonen-Frequenzen in Festkörpern. Abbildung 5.25 zeigt einen Vergleich der gemessenen Oszillationsfrequenz (\diamond) mit berechneten longitudinalen und transversalen Phononen-Dispersionskurven [Rao74] für Volumen-Gd entlang der [0001]-Richtung. Die beobachtete Oszillationsfrequenz liegt in der Nähe der longitudinalen optischen Phononen-Mode (durchgezogene Linie) beim Wellenvektor $q_{[0001]} = 0$ und deutlich über der Dispersionskurve des transversalen Phononenzweiges (gestrichelte Linie). Es handelt sich also mit ziemlicher Sicherheit um eine longitudinale optische Gitter-Schwingung mit Wellenvektor nahe 0. Im Realraum entspricht dies einer Schwingung der (0001)-Atomlagen gegeneinander, wobei sich der Interlagenabstand d_{12} zwischen der ersten und zweiten Atomlage periodisch ändert.

Die etwas geringere Frequenz der beobachteten Oszillation verglichen mit den gezeigten Dispersionskurven lässt sich dadurch erklären, dass die hier gemessene Oszillation eine Oberflächen-Schwingung ist. Für eine solche erwartet man wegen der geringeren Koordinationszahl an der Oberfläche eine etwas weichere Kopplung, d. h. eine geringere Schwingungsfrequenz als im Volumen. Für eine Oberflächen-Schwingung spricht auch die Tatsa-

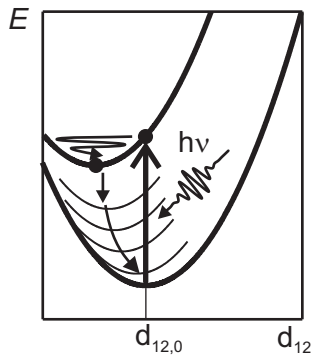


Abbildung 5.26: Potentialdiagramm für die versetzende Anregung (DECP) einer Schwingung im Festkörper entlang einer Koordinate d_{12} .

che, dass diese Phononenmode aus Symmetriegründen im Volumen nicht angeregt werden kann [Mel03]. Eine detaillierte Auswertung [Bov04] der zeitlichen Frequenzverschiebung der Oszillation zeigt, dass diese innerhalb von 2 ps den Wert im Volumen erreicht.

Die Kenntnis der Anfangsphase der Schwingung erlaubt Rückschlüsse auf den Anregungsmechanismus. Generell unterscheidet man zwischen *impulsiver* [Ste02] und *versetzender* (engl. *displacive*) [Zei92] Anregung (DECP). Beide Anregungsformen kann man sich leicht an einem mechanischen Pendel vorstellen. Das Pendel sei zu Beginn in Ruhelage. Bei impulsiver Anregung gibt man dem Pendelkörper einen Stoß. Unmittelbar nach dem Stoß hat der Körper daher die maximale Geschwindigkeit und befindet sich nahezu in Ruhelage. Die Auslenkung folgt einer Sinus-Kurve. Bei der versetzenden Anregung (DECP) ändert man ruckartig die Ruhelage. Bei einem Pendel entspricht das einer seitlichen Versetzung des Aufhängepunktes. Unmittelbar nach der Anregung hat daher der Pendelkörper die Geschwindigkeit Null und eine maximale Auslenkung (weil der Körper aufgrund seiner Trägheit nicht der Versetzung des Aufhängepunktes folgt). Seine Trajektorie entspricht einer Cosinus-Kurve.

In Abb. 5.24 unten sieht man, dass die extrapolierte⁹ Schwingung Cosinus-artig ist, d. h. mit einer maximalen Auslenkung beginnt. Die Abweichung der Anfangsphase von einer maximalen Auslenkung beträgt lediglich 18° . Bei dem Anregungsmechanismus handelt es sich also um eine versetzende Anregung („displacive excitation“). Abbildung 5.26 zeigt ein Energieschema in dem der Prozess mit Hilfe von Potentialkurven diskutiert wird. Für ein optisches Phonon in [0001]-Richtung ist die maßgebliche Koordinate der Interlagenabstand d_{12} zwischen der obersten und der darunterliegenden Atomlage der Gd(0001)-Oberfläche. Durch die optische Anregung wird der Festkörper von der Potentialkurve mit Ruhelage $d_{12,0}$ auf eine neue Potentialkurve mit verschobener Ruhelage versetzt. Da es sich um eine elektronische Anregung handelt, bleibt die Kernkoordinate d_{12} zunächst unbeeinträchtigt und der Übergang ist vertikal. Er trifft deshalb nicht das neue Potentialminimum, und es wirkt somit eine Kraft entlang der Koordinate d_{12} , die das System in Schwingung versetzt. In Festkörpern führen Dissipationsprozesse zu einer Dämpfung der Schwingung und zugleich zu einer Relaxation der Potentialfläche zu ihrer alten Gleichgewichtslage, dargestellt durch

⁹Die erste Halbschwingung im unteren Teil von Abb. 5.24 erscheint unterdrückt. Messungen bei verschiedenen Anregungsdichten (nicht dargestellt) zeigen, dass während der Thermalisierungszeit des Elektronensystems (100 ... 300 fs) die Energieposition von S_{\uparrow} stark beeinflusst wird. Um die Anfangsphase ϕ dennoch bestimmen zu können, wird die Schwingung zum Zeitnullpunkt extrapoliert.

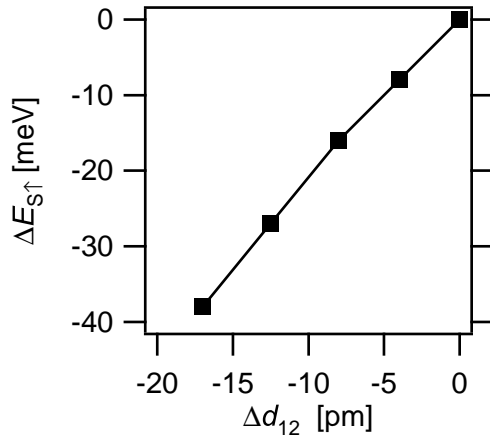


Abbildung 5.27: Änderung $\Delta E_{S_{\uparrow}}$ der Energieposition des besetzten Oberflächenzustands S_{\uparrow} der Gd(0001)-Oberfläche abhängig von der Änderung des Interlagenabstands d_{12} zwischen der obersten und der zweiten Atomlage. Die Vorzeichen sind so, dass mit zunehmendem Gitterabstand der Oberflächenzustand S_{\uparrow} näher an das Fermi-Niveau rückt. Die Werte wurden von Kurz *et al.* [Kur04] mit der Dichtefunktionaltheorie berechnet (4f+core Modell, siehe [Kur02]).

Pfeile.

Es bleibt die Frage, wodurch die Potentialfläche der Ionen-Rümpfe verändert wird. Da die Schwingungsfrequenz darauf hindeutet, dass es sich um eine an der Oberfläche lokalisierte Schwingung handelt und die optische Anregung auf die Elektronen wirkt, ist es plausibel, dass eine räumliche Ladungsumverteilung an der Oberfläche dafür verantwortlich ist.

Betrachtet man das Energieschema der Gd(0001)-Oberfläche in Abb. 5.21, so sieht man, dass der Pump-Puls einerseits Elektronen aus den Δ_2 -Volumenbändern in den unbesetzten Oberflächenzustand S_{\downarrow} und andererseits aus dem besetzten Oberflächenzustand S_{\uparrow} in unbesetzte Volumenbänder anregt. Die Messung der transienten Besetzungszahlen in beiden Oberflächenzuständen in Abb. 5.18 zeigen, dass S_{\uparrow} mehr entvölkert wird als S_{\downarrow} an Population gewinnt. Die fehlenden Elektronen müssen ins Leitungsband angeregt worden sein, also kommt es zu einer Ladungsumverteilung vom Oberflächenband ins Volumen. Diese Ladungsumverteilung geschieht während der Dauer des Pump-Pulses (50 fs), also auf einer Zeitskala, die kurz gegen die Schwingungsperiode (340 fs) und daher geeignet ist, die beobachtete Schwingung anzuregen.

Die *Richtung* der anfänglichen Auslenkung (zur oder weg von der Oberfläche) kann durch Vergleich mit Bandstruktur-Rechnungen bestimmt werden.¹⁰ Abbildung 5.27 zeigt die berechnete Position des Oberflächenzustands S_{\uparrow} , abhängig von der Änderung Δd_{12} des Interlagenabstands d_{12} . Es handelt sich um eine Dichtefunktionalrechnung [Kur04], deren Details in [Kur02] nachgeschlagen werden können. Der Nullpunkt ist hier der theoretische Gleichgewichts-Abstand und entspricht der Position vor der Anregung. Ein negatives Δd_{12} bedeutet eine Verringerung des Gitterabstands und somit ein Absinken des Oberflächenzustands vom Fermi-Niveau weg. Ein Vergleich mit der gemessenen transienten Energie von S_{\uparrow} in Abb. 5.24 zeigt, dass es anfänglich zu einer Absenkung der Energie kommt, wenn man die Schwingung zum Zeitnullpunkt extrapoliert. Dies entspricht damit einer Verringerung des Interlagenabstands bei der Anregung. Es kann also gefolgert werden, dass der für die Anregung verantwortliche Effekt die Ladungsumverteilung von den Oberflächenzuständen

¹⁰Wobei man im Hinterkopf behalten muss, dass diese Rechnungen streng genommen nur im thermischen Gleichgewicht gültig sind.

in Volumenzustände ist. Eine Ladungsumverteilung innerhalb der Oberflächenzustände von S_{\uparrow} nach S_{\downarrow} würde anfänglich zu einer Expansion führen und kann daher nicht der Haupteffekt sein. Ebenso kann eine unterschiedliche Lebensdauer der beiden Oberflächenzustände nicht zu der Schwingung führen, da in Abb. 5.18 deutlich zu sehen ist, dass die Zeitskalen der Bevölkung und der Entvölkung nahezu gleich sind.

Die Amplitude der Atom-Schwingung kann aus einem Vergleich von Abb. 5.27 mit Abb. 5.24 abgeschätzt werden. Eine Änderung der Bindungsenergie um 2.2 meV entspricht einer Auslenkung um 1.1 pm, also etwa 0.4% des Gitterabstands $c/2 = 2.89 \text{ \AA}$. Es handelt sich also um eine signifikante Anregung des Gitters.

Mit diesen Informationen lässt sich auch der in [Mel03] vorgeschlagene Detektionsmechanismus für den SHG-Prozess bestätigen. Dieser ist in Abb. 5.21 oben links durch Pfeile verdeutlicht. Zwei Photonen des 800 nm Probe-Pulses treiben einen optischen Übergang über reale oder virtuelle Zustände, der anschließend durch Emission eines 400 nm Photons in den Ausgangszustand zurückfällt. An der Gd(0001)-Oberfläche wird dieser SHG-Prozess dadurch resonant verstärkt, dass er einerseits den unbesetzten Zustand S_{\downarrow} als Zwischenzustand nutzt (mittlerer Pfeil) und andererseits den besetzten Oberflächenzustand S_{\uparrow} als Ausgangszustand. Da die Photonenenergie nur die Ausläufer der jeweiligen Zustände erreicht, bewirkt eine Modulation der Bindungsenergien dieser beiden Zustände, dass die Resonanzbedingung für den Übergang moduliert wird. Somit führt die Modulation der Bindungsenergie zur Modulation des SHG-Signals.

Fazit

Die ferromagnetische Gd(0001)-Oberfläche wurde mit zeitaufgelöster Photoemission untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass nach starker optischer Anregung die elektronische Struktur von Gd konsistent mit dem Spin-Mixing-Modell ist und das Stoner-Modell ausgeschlossen werden kann. Die Austauschspaltung des Oberflächenzustands ändert sich um weniger als 85 meV und bleibt daher im Rahmen der experimentellen Auflösung ($\approx 100 \text{ meV}$) konstant. Im Gegensatz zum Bandferromagneten Nickel [Hoh97a, Rhi03] folgt sie nicht Elektronentemperatur. Die geringe Änderung der Austauschspaltung ist konsistent mit einer Entwicklung parallel zur Gittertemperatur.

Es ist daher zu vermuten, dass die Variation der Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit der Temperatur kein rein magnetischer Effekt ist und die thermische Ausdehnung des Gitters einen großen Beitrag hierzu liefert.

Die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands bricht innerhalb der zeitlichen Auflösung der Experiments (50 fs) ein. Dies ist erstaunlich schnell, weil in Gd die Spin-Bahn-Koppelung sehr schwach ist und deswegen den Drehimpuls nicht schnell genug aus dem Elektronensystem abführen kann. Daraus folgt, dass der dafür verantwortliche mikroskopische Mechanismus vermutlich ein Elektron-Magnon-Streuvorgang ist, bei dem der Spin eines Majoritäts-Elektrons im Leitungsband umgeklappt und gleichzeitig ein Magnon absorbiert wird. Dabei wird auch Drehimpuls vom Oberflächenband weg transferiert. Inwiefern Dre-

himpuls an das Gitter, das Leitungsband oder die 4f-Elektronen transferiert wird bleibt unklar.

Diese Untersuchung stellt einen ersten Schritt zur Aufklärung der Entmagnetisierungsprozesse in Gadolinium dar. Im Prinzip müssen alle Subsystem (Elektronen im Leitungsband und 4f-Elektronen, Phononen, Magnonen) vermessen werden, um ein genaues Bild der Energie- und Drehimpulsflusses nach optischer Anregung zu bekommen. Dies ist jedoch momentan technologisch nicht möglich, da hierfür Photonenenergien > 10 eV notwendig sind.

Die intensive optische Anregung der Gd(0001)-Oberfläche regt ein longitudinal optisches Phonon mit einer Frequenz von 3 THz und einem Wellenvektor nahe 0 an. Dieses Phonon äußert sich in einer periodischen Variation der Bindungsenergie des besetzten Oberflächenzustands. Durch Vergleich mit Bandstrukturrechnungen konnte sowohl die anfängliche Auslenkungsrichtung (Kompression) als auch die Amplitude (ca. 0.4% der Gitterabstands bei einer Anregungsdichte von 1 mJ/cm^2) bestimmt werden.

In [Mel03] wurde vermutet, dass der Detektionsmechanismus der SHG resonant über die Oberflächenzustände verläuft. Die dort beobachtete Oszillation wurde als Modulation der Resonanzbedingung erklärt. Dieses Bild kann mit den vorliegenden Messungen bestätigt werden. Der Anregungsmechanismus des Phonons konnte weiter präzisiert werden. Die Phasenlage zu Beginn der Oszillation weist auf eine versetzende Anregung (DECP) hin. Eine Analyse der transienten Besetzungszahl von beiden Oberflächenzustands-Komponenten legt nahe, dass der entscheidende Prozess eine Ladungsumverteilung von den Oberflächenzuständen in Volumenzustände ist. Die ursprüngliche Auffassung, dass unterschiedliche Lebensdauern der beiden Oberflächenzustände zu einer Ladungsumverteilung führen, die das Phonon anregt, muss dagegen verworfen werden.

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 D₂O/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 $0.4 \text{ eV} \leq E - E_F < 1 \text{ eV}$.

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 D₂O/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 Austauschaufspaltung 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 Austauschaufspaltung parallel zur Reduktion der Magnetisierung erfolgt. Messungen der Austauschaufspaltung 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 austauschaufgespaltene 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 Austauschaufspaltung. Daraus folgt, dass in Gd die Austauschaufspaltung nicht der Magnetisierung folgt und das Spin-Mixing-Modell nicht nur im thermischen Gleichgewicht, sondern auch auf der Femtosekunden-Zeitskala Bestand hat.

Die Austauschaufspaltung 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 Austauschaufspaltung 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/cm²) 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 Brioullin-Zone erfassen. Die Erzeugung höherer Harmonischer in Gaszellen [Sch99] und die Erzeugung von Röntgenpulsen in Freie-Elektronen-Lasern [Ayy02] 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).

Geräteliste

Im Folgenden sind die in den Versuchsaufbauten verwendeten apparativen Komponenten aufgeführt. Standard-Laborgeräte (Multimeter, Oszilloskope etc.) und im Eigenbau hergestellte Geräte sind nicht aufgeführt.

2PPE-Experiment

Optischer Aufbau

- Pump-Laser Oszillator: Coherent, Verdi V5, Vanadate Diodenlaser
- Pump-Laser Verstärker: Coherent, Verdi V10, Vanadate Diodenlaser
- Ti:Saphir-Oszillator: Coherent, Mira SEED BRF
- Regenerativer Verstärker: Coherent, RegA 9050
- Expander-Kompressor: Coherent, EC 9150
- Optisch-Parametrischer Verstärker für 760-460 nm: Coherent, OPA 9450
- Optisch-Parametrischer Verstärker für 1050-1600 nm: Coherent, OPA 9850
- optische Verzögerung: Physik Instrumente, MI505
- IR-Spektrometer: APE Berlin, Wavescan
- Autokorrektor: APE Berlin, τ 5050 BASIC
- Leistungs-Messgerät: Melles-Griot 13PEM001/J
- Strahlprofil-Kamera: DMK 21F04, 640×480 Pixel, 8 Bit monochrom, The Imaging Source
- Gitterspektrometer: B & M; Diodenzeile: Hamamatsu, C4350
- Gitter-Monochromator: LOT-Oriel MS 260i, mit Gitter 300 l/mm und 1200 l/mm und Detektor-CCD: ANDOR

UHV-System

- UHV-Kammer und Manipulator: Vakuum-Anlagen-Bau, Spezifikation 1.4335
- Turbomolekular-Drag-Pumpe (Präp.-Kammer): Pfeiffer TMU 521UP, Saugvermögen N_2 : 500 l/s
- Drag-Pumpe (Vorpumpe): Balzers TPD 020, Saugvermögen N_2 : 15 l/s
- Membranpumpe(Vorpumpe): Balzers TPC 015, Saugvermögen 3.6 m³/h
- Ionen-Getter Pumpe (Spektrometer-Kammer): Riber PEG 2000 S
- Turbomolekular-Pumpe (Magazin): Pfeiffer TPD 240, Saugvermögen N_2 : 240 l/s
- Ionisations-Messröhre: Varian UHV-24, MultiGauge-Controller
- Pirani Messröhre: Balzers, TPR 010
- Kaltkathoden-Messröhre: Balzers, IKR 020
- Heliumverdampferkryostat: Cryo-Vac KONTI
- Quadrupol-Massenspektrometer: Spectra Satellite LM61
- Quarz-Waage: Inficon Deposition Monitor XTM/2
- Pyrometer: Impac IS 5, 800 – 2500°C bzw. 650 – 1800°C
- Auger Elektronen-Kanone: Vacuum Generators, LEG 63
- Auger Elektronen-Analysator: Vacuum Generators, CLAM 2
- LEED: Specs ErLEED 150, 3 Gitter Optik mit 100 mm z-Verschub und Th/Ir Filament
- Sputter-Kanone: Specs
- Leck-Ventil: Varian Variable Leak Valve 951-5106
- Metall-Verdampfer: Omikron UHV-Evaporator EFM3
- Netzgrät zum Heizen der Si-Proben: EPS, EPA-250-16A
- Elektronische Eis-Referenz für Typ-C Thermoelement: Newport Omega MCJ-C

Datenaufnahme

- Messrechner: Dual-Pentium III
- Multifunktions-Messkarte: National Instruments, PCI-16 MIO E-1
- GPIB Karte: National Instruments, PCI-GPIB
- Software: NI-LabVIEW 6.1, NI-DAQ 6.1.1, NI-488.2M
- Verzögerungsstrecke: DC-Motor Controller, Physik Instrumente, C-844
- Digital-Multimeter zum Einlesen der Thermospannung: Keithley DMM2000

Elektronik zur Flugzeitmessung, alte Version bis Mitte 2001

- MCP-Signal: Fast-Timing Preamplifier, Ortec VT 120A
- Stop-Pulse: Pico-Timing Discriminator, Ortec Modell 9307
- Start-Pulse: 100 MHz Discriminator, Ortec Modell 436
- Time-to-Amplitude Converter/Single Channel Analyzer, Ortec Modell 567
- Multifunktions-Messkarte: National Instruments, PCI-16 MIO E-4
- Modular System Bin, Ortec Modell 4001C
- Log/Lin Ratemeter, Ortec Modell 449

Elektronik zur Flugzeitmessung, neue Version

- MCP-Signal: Fast-Timing Preamplifier Ortec VT 120A
- Stop-Pulse: Pico-Timing Discriminator, Ortec Modell 9307
- Start-Pulse: 100 MHz Discriminator, Modell 436
- MultiChannel-Scaler: FastCom-Tec Oberhachingen P7887
- Modular System Bin, Ortec Modell 4001C
- Log/Lin Ratemeter, Ortec Modell 449

A Elektron-Phonon-Kopplung

In diesem Abschnitt soll Gl. 1.32 eingeführt werden. Der Text folgt im wesentlichen der Darstellung in [Mad78, Hoh98]. Die Kopplung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen (Phononen) kann beschrieben werden, indem man annimmt, dass das Elektron dem Potential der schwingenden Atomrümpfe ausgesetzt ist [Mad78, S. 178]. In der Born-Oppenheimer Näherung, d. h. unter der Annahme, dass das Gitter quasistatisch bezüglich der Elektronenbewegung ist, lautet der Hamilton-Operator für Elektronen und Gitter (Rümpfe oder Ionen):

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} + \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M} + \sum_{i,\alpha} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ion-ion} \quad (\text{A.1})$$

Die ersten beiden Terme sind die kinetische Energie der Elektronen und Ionen-Rümpfe, der dritte Term repräsentiert die potentielle Energie der Elektronen i am Ort \mathbf{r}_i im Potential V des Rumpfes α am Ort \mathbf{R}_α . Der vierte und fünfte Term stehen für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung. Die Gitterschwingungen werden als zeitabhängige Ortsvariation $\delta\mathbf{R}_\alpha$ der Atomposition um ihre Ruhelage $\mathbf{R}_{\alpha,0}$ beschrieben. Für kleine Auslenkungen $\delta\mathbf{R}_\alpha(t)$ der Rümpfe lässt sich das Potential in Gl. A.1 in eine Taylor-Reihe entwickeln, wobei die ersten beiden Term sind:

$$V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0} - \delta\mathbf{R}_\alpha) = V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) - \delta\mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}). \quad (\text{A.2})$$

Dabei macht man die Annahme, dass die Elektron-Gitter-Wechselwirkung nur vom Abstand des Elektrons vom Rumpf abhängt und dass das Rumpfpotential V instantan dem Rumpf folgt.¹ Die Auslenkungen $\delta\mathbf{R}_\alpha(t)$ können mit Hilfe ihrer Normalmoden mit Wellenvektor \mathbf{q} und Amplitude Q_q ausgedrückt werden:

$$\delta\mathbf{R}_\alpha = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{q}} Q_q \cdot \mathbf{e}_q \cdot e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_\alpha}. \quad (\text{A.3})$$

Die Schwingungsquanten nennt man Phononen, ihr Wellenvektor ist \mathbf{q} und ihr Polarisationsvektor ist \mathbf{e}_q . Der Hamilton-Operator lautet dann:

$$\hat{H} = \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i,\alpha} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) \right] + \sum_{i,\alpha,\mathbf{q}} Q_q \mathbf{e}_q \cdot \nabla V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha,0}) + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{ion-ion}. \quad (\text{A.4})$$

Die beiden Terme in eckigen Klammern stellen gerade den Hamilton-Operator für Bloch-Elektronen dar, während der dritte Term die Wechselwirkung \hat{H}_{el-ph} von Bloch-Elektronen mit Phononen darstellt.

¹Nordheim's rigid ion model

Das Elektron-Phonon-Matrixelement lässt sich dann berechnen [Ash76]:

$$|M_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 = |\langle \mathbf{k}' | \hat{H}_{\text{el-ph}} | \mathbf{k} \rangle|^2 \propto \hbar \omega_{\mathbf{q}}, \quad (\text{A.5})$$

wobei die letzte Beziehung für kleine Wellenvektoren $\mathbf{q} \ll \mathbf{k}_F$ gilt. Für akustische Phononen ist das Matrixelement dann proportional zum Wellenvektor \mathbf{q} des Phonons, d. h. bei der Elektron-Phonon-Streuung sind Streuereignisse mit großem Impulsübertrag auf das Elektron bevorzugt. Dies ist von großer Bedeutung für Transportphänomene, für die die Richtungsänderung der Elektronenbewegung und nicht der Energieübertrag wichtig ist. Die Energietransferrate pro Volumen vom Elektronen- ins Phononensystem ist gegeben durch

$$\left[\frac{dU}{dt} \right]_{\text{e-ph}} = - \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \left[\frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial t} \right]_{\text{e-ph}}. \quad (\text{A.6})$$

Für die Änderung der Phononen-Besetzungszahl $n_{\mathbf{q}}$ ergibt sich in erster Ordnung Störungstheorie ein Ausdruck analog zu Fermis Goldener Regel:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial n_{\mathbf{q}}}{\partial t} \right]_{\text{e-ph}} &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k}' W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \cdot \delta(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}'} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}) \\ &\quad \times [(n_{\mathbf{q}} + 1) \cdot f_{\mathbf{k}'} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}}) - n_{\mathbf{q}} \cdot f_{\mathbf{k}} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}'})]. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Hierbei sind $f_{\mathbf{k}}$ die Besetzungszahlen der Elektronen und $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Elektron vom Zustand $|\mathbf{k}\rangle$ in den Zustand $|\mathbf{k}'\rangle$ unter Absorption bzw. Emission eines Phonons \mathbf{q} streut. Die δ -Funktion in Gl. A.6 sorgt für die Energieerhaltung. Der erste Term in der eckigen Klammer steht für die Emission eines Phonons, der zweite Term für die Absorption.

Von den Elektronen und Phononen wird angenommen, dass sie thermalisiert sind, d. h. ihre Verteilungsfunktion ist die Fermi-Dirac- bzw. Bose-Einstein-Verteilung:

$$f_{\mathbf{k}} = (e^{(E_{\mathbf{k}} - \mu)/k_B T_{\text{el}}} + 1)^{-1} \quad (\text{A.8})$$

$$n_{\mathbf{q}} = (e^{\hbar \omega_{\mathbf{q}}/k_B T_{\text{ph}}} - 1)^{-1}. \quad (\text{A.9})$$

Des weiteren wird angenommen, dass nur longitudinale Phononen an die Elektronen koppeln und dass deren Phononen-Dispersionsrelation mit dem Debye-Modell beschrieben werden kann. Es ist also $\omega_{\mathbf{q}} = c_{\text{l}} q$ mit einer Abschneidefrequenz ω_D und einer Debye-Temperatur θ_D , die durch $k_B \theta_D = \hbar \omega_D$ verknüpft sind. Unter diesen Annahmen erhält man für die Transferrate [Kag57, Gro95]:

$$\left[\frac{dU}{dt} \right]_{\text{e-ph}} = H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = f(T_{\text{el}}) - f(T_{\text{ph}}) \quad (\text{A.10})$$

$$f(T) = 4g_{\infty} \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx. \quad (\text{A.11})$$

Die Energietransferrate kann also als Funktion der Elektronen- und Gittertemperatur geschrieben werden, wobei jeweils die Relation zur Debye-Temperatur θ_D wichtig ist. Häufig wird in der Literatur die Näherung [Kag57]

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g_{\infty} \cdot (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (\text{A.12})$$

verwendet, die nur im Grenzfall $T_{\text{ph}} > \theta_{\text{D}}$ und $T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} < T_{\text{ph}}$, also für schwache Anregungsbedingungen, gilt. Da insbesondere in Ruthenium $\theta_{\text{D}} = 404$ K [Sch81], wird in dieser Arbeit ausschließlich mit Gl. A.10 gerechnet.² Bezüglich der Abweichungen zwischen Gl. A.10 und A.12 wird auf die ausführliche Diskussion in [Hoh98, Den99] verwiesen.

In [Eig03] wurde gezeigt, dass für Oberflächenzustände die Born-Oppenheimer Näherung und die Aufspaltung der Hamilton-Operators in statischen und Wechselwirkungsteil gemäß Gl. A.4 zu unphysikalischen Resultaten führt (denn das Matrixelement divergiert für $q \rightarrow 0$). Im dreidimensionalen Fall, also für Volumenzustände, existiert das Problem jedoch nicht.

²In [Bon00, Hoh00] wird fälschlicherweise mit $\theta_{\text{D,Ru}} = 600$ K gerechnet, was jedoch nur bei tiefen Temperaturen $T < 10$ K gilt. Dies hat jedoch keine signifikante Auswirkung auf die dort beschriebenen relativen Änderungen, wohl aber auf den absoluten Wert des Energietransfers, wie er in dieser Arbeit betrachtet wird.

B Elektronendynamik der $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die Wasseradsorption keinen Einfluss auf die an der Oberfläche gemessene Elektronendynamik im Ruthenium-Volumen hat. Mit „Volumendynamik“ ist hierbei die Dynamik der Zustände gemeint, die zur Volumen-Bandstruktur gehören, in Abgrenzung zu den Zuständen, die an der Oberfläche lokalisiert sind (Oberflächenzustände und Bildladungszustände).¹ Der Einfluss der D_2O -Bilage auf die Elektronische Struktur der Oberfläche kann nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet werden. Daher wird zunächst eine Messung mit p-polarisiertem Pump- und Probe-Strahl diskutiert. Die Messungen zur Volumendynamik, die Hauptaugenmerk von Kap. 4 sind, wurden mit s-polarisiertem Pump- und Probe-Strahl gemacht, um den Signal-Beitrag der D_2O -Schicht zu unterdrücken (Abschn. 4.3).

Die Adsorption von D_2O verringert die Austrittsarbeit auf 4.16 eV. Mit einer Photonenenergie von 4.10 eV kann daher die Elektronendynamik bis knapp zum Fermi-Niveau verfolgt werden. In Abb. B.1 ist die Photoelektronenausbeute von $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ bei verschiedenen Zwischenzustandsenergien $E - E_F$ als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung Δt zu sehen. Da die beiden Laserstrahlen $h\nu_1 = 2.05$ eV und $h\nu_2 = 4.10$ eV p-polarisiert sind, können Bildladungszustände und Adsorbatzustände angeregt bzw. abgefragt werden. Ein positives Δt bedeutet, dass zunächst $h\nu_1$ auf die Probe trifft und dadurch als Pump-Puls wirkt und die Elektronenverteilung Δt später von $h\nu_2$ abgefragt wird. Für negatives Δt ist es umgekehrt (vgl. die Energieschemata im oberen Teil der Abbildung). Die Energieachsen in Abb. B.1 für den Zwischenzustand $E - E_F = E_{\text{kin}} + \Phi - h\nu_{1,2}$ sind folglich für positive und negative Δt unterschiedlich.

Man erkennt folgende Strukturen: (C) Bei kleinen Energien und positiven Δt sind die angeregten Elektronen im Ru-Volumen zu sehen. Auf sie richtet sich das Hauptaugenmerk in Kap. 4. Bei (A) und (B) handelt es sich um die $n = 2$ und $n = 1$ Bildladungszustände der $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, wie durch Winkel- und Photonenergie-abhängige Messungen ermittelt wurde [Gah04]. Sie werden von $h\nu_2$ bevölkert und von $h\nu_1$ abgefragt; ihre Zeitentwicklung erfolgt daher in Richtung negativer Δt . Der kleine Bildausschnitt in Abb. B.1 zeigt eine Kreuzkorrelation bei 3.55 eV (durchgezogene Linie) und bei 3.2 eV (gepunktete Linie), jeweils gemittelt in einem Energieintervall von ± 100 meV. Beide Kurven sind für negative Δt identisch, d. h. die Zerfallsrate von (B) ist so schnell, dass sie in diesem Experiment nicht aufgelöst werden kann. Eine genauere Auswertung liefert eine obere Schranke für die Lebensdauer von 5 fs [Gah04]. Die leichte Asymmetrie der gepunkteten Linie sind wiederum, wie bei (C), heiße Elektronen.

¹Genaugenommen sollte man aufgrund der Oberflächenempfindlichkeit der Photoemission von oberflächennahen Zuständen der Volumenbandstruktur reden.

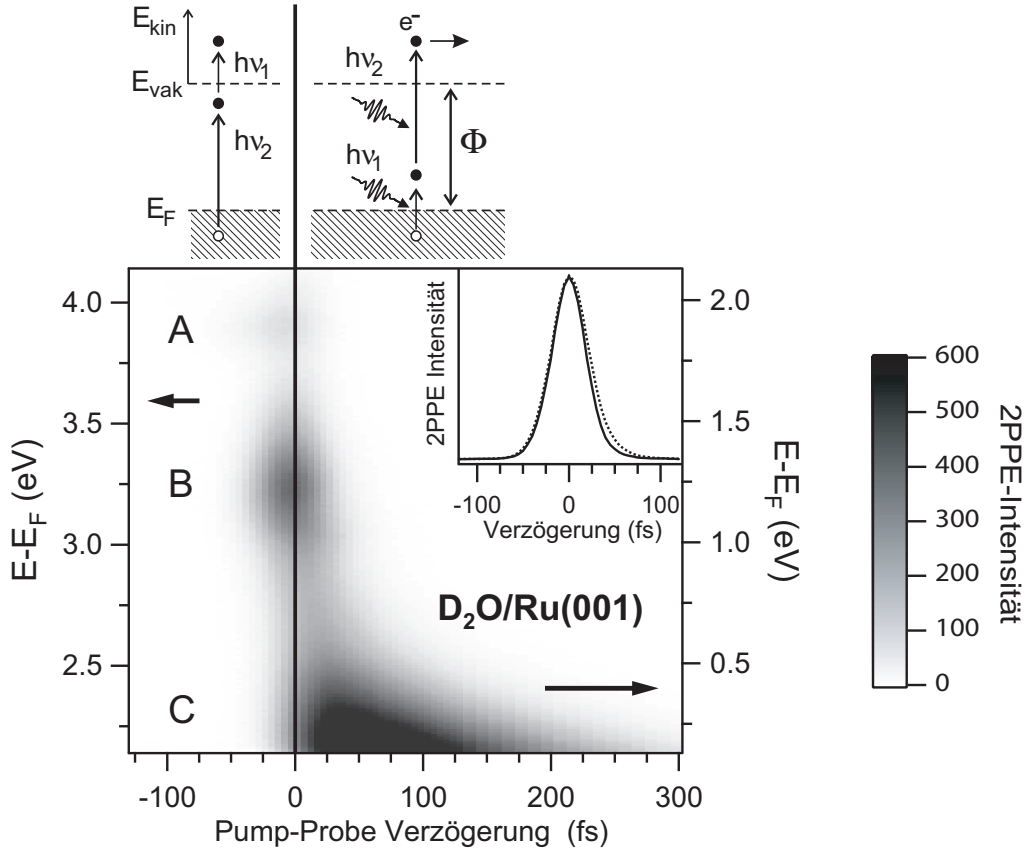


Abbildung B.1: 2PPE-Intensität in Graustufendarstellung für verschiedene Zwischenzustandsenergien als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit Δt für 1 BL $D_2O/Ru(0001)$. Die Photonenenergien sind $h\nu_1 = 2.05$ eV und $h\nu_2 = 4.10$ eV, jeweils p-polarisiert. Für negative Δt werden die angeregten Elektronen durch $h\nu_1$ photoemittiert (linke Achse). Für positive Δt wird die Elektronenverteilung von $h\nu_2$ abgefragt, d. h. 2.05 eV näher am Fermi-Niveau (rechte Achse), so dass die heißen Elektronen (C) gut zu sehen sind. Die Maxima (A) und (B) sind Bildpotential-Zustände der $D_2O/Ru(0001)$ -Oberfläche. Im kleinen Kasten ist die Kreuzkorrelation (s. Abschn. 1.5.9) bei Energien von 3.55 und 3.2 eV oberhalb von E_F zu sehen.

Die D_2O -Bilage beeinflusst die Elektronenverteilung in der Nähe des Fermi-Niveaus nicht. Dafür können folgende Gründe angeführt werden: (i) Außer den Bildladungszuständen werden keine weiteren adsorbatinduzierten Zustände beobachtet. Diese werden nämlich durch UV-Pulse > 3 eV bevölkert und zerfallen innerhalb der Zeitauflösung des Experiments durch Elektronentransfer in unbesetzte Substratzustände. (ii) In den Messungen zur Volumendynamik (Kap. 4) ist der Photonenfluß im UV-Probe Puls so gering, dass eine signifikante Bevölkung von (A) und (B) ausgeschlossen werden kann. (iii) Beide Bildladungszustände haben σ -Symmetrie und können daher nur mit p-polarisiertem Licht bevölkert und abgefragt werden [Wol99].

Punkt (iii) ist der Grund dafür, dass die Untersuchung der Volumendynamik mit s-polarisiertem Licht durchgeführt worden ist.

C RKKY-Wechselwirkung

Der stark lokalisierte Charakter der magnetischen Momente und das Fehlen eines Bahnmoments macht Gadolinium zu einem Modellsystem für einen Heisenberg-Ferromagneten. Theoretische *ab initio* Berechnungen [Lin75] der Magnonen-Dispersion stimmen daher gut mit experimentellen Daten [Koe70] überein. Die für den Ferromagnetismus verantwortliche Austausch-Wechselwirkung zwischen Elektronen wird mit dem sog. Heisenberg Hamilton-Operator wie folgt beschrieben:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J(\mathbf{R}_{ij}) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (\text{C.1})$$

Die an den Gitterpositionen i, j lokalisierten Momente \mathbf{S}_i wechselwirken mit einer Stärke J miteinander. Das Minus-Zeichen bevorzugt parallele (ferromagnetische) Ausrichtung. Die Momente \mathbf{S}_i sind hierbei vektorwertig; eine vereinfachte Formulierung mit den skalaren z-Komponenten wird als *Ising-Modell* bezeichnet. Die Fouriertransformierte $J(\mathbf{q})$ der Wechselwirkung entspricht dem Magnonen-Spektrum:

$$\hbar\omega(\mathbf{q}) = 2S[J(0) - J(\mathbf{q})]. \quad (\text{C.2})$$

Da der Überlapp benachbarter 4f-Orbitale vernachlässigbar ist, geht man davon aus, dass die Wechselwirkung J durch indirekte Kopplung via die Leitungsband-Elektronen geschieht, dies ist die sog. RKKY-Wechselwirkung. Mathematisch wird sie durch das sog. s-f Modell beschrieben, das die Kopplung von itineranten s-Elektronen (Spin $\boldsymbol{\sigma}_j$) mit f-Elektronen (Spin \mathbf{S}_j) am selben Ort j wie folgt ansetzt:

$$\hat{H} = -J \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \boldsymbol{\sigma}_j. \quad (\text{C.3})$$

Die Kopplung zwischen verschiedenen Gitterplätzen \mathbf{R}_j wird durch die delokalisierten Spins $\boldsymbol{\sigma}_j$ vermittelt (in Gd 5d6s-Elektronen).

Eine *ab initio* Rechnung der temperaturabhängigen Bandstruktur für Gadolinium nach dem s-f Modell (Gl. C.3) ist in [Rex99] zu finden. Eine Berechnung der Austauschwechselwirkung $J(\mathbf{R}_{ij})$ mit dem effektiven Heisenberg-Modell nach Gl. C.1 findet sich in [Tur05].

C.1 Erhaltungssätze

Der Hamilton-Operator muss den Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Systems erhalten:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L}_e + \mathbf{S}_e + \mathbf{L}_p + \mathbf{L}_w \quad (\text{C.4})$$

Dieser setzt sich zusammen aus dem Bahn- \mathbf{L}_e und Spin-Drehimpuls \mathbf{S}_e der Elektronen, dem Drehimpuls des Gitters \mathbf{L}_p und dem Drehimpuls der Photonen \mathbf{L}_ω . Das gesamte Magnetische Moment \mathbf{M} ist

$$\mathbf{M} \propto \mathbf{L}_e + g\mathbf{S}_e \quad (\text{C.5})$$

mit dem Landé g -Faktor ($g \approx 2$). Die Tatsache, dass Magnetismus direkt mit Drehimpuls verknüpft ist, äußert sich im *Einstein - deHaas* Effekt - der Drehbeschleunigung makroskopischer magnetischer Körper bei (Um-)Magnetisierung [Ric18, Ste28].

D Wechselwirkung eines intensiven Laser-Strahls mit Photoelektronen im Vakuum

Die Messungen der Bindungsenergie des Oberflächenzustands auf Gd(0001) in Kapitel 5 zeigen nicht nur eine Zeitentwicklung für positive Δt , also erst intensiver IR-Puls ($h\nu_2 = 1.5$ eV) und dann schwacher UV-Puls ($h\nu_1 = 6.0$ eV), sondern auch für negative Δt und zwar auf einer Zeitskala von mehr als 10 ps. Dies ist bemerkenswert, da man eigentlich davon ausgehen kann, dass der schwache UV-Puls (Pulsenergie $< 10^{-10}$ J) keine signifikante Dynamik im Material auslöst. Sofern beide Lichtpulse nicht überlappen, sollte das Photoelektronenspektrum bei negativen Δt daher die Summe der beiden separaten Photoelektronenspektren von IR-Puls und UV-Puls sein.

Die deutlichste Signatur für eine Dynamik bei negativen Δt ist eine Oszillation der Bindungsenergie des Oberflächenzustands auf der Zeitskala von wenigen THz um Beträge von über 10 meV. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die Photoemissions-Intensität bei allen Energien zeitlich oszilliert. Dies ist in Abb. D.1 in einer Grauwertdarstellung der Photoemissions-Intensität gezeigt, wobei hier das Spektrum bei $\Delta t = -10$ ps von allen anderen subtrahiert wurde, um die Änderung hervorzuheben.

Man sieht deutlich eine hochfrequente Oszillation bei hohen kinetischen Energien E_{kin} der Photoelektronen, die zu geringeren Energien kontinuierlich abnimmt. Abbildung D.2 zeigt horizontale Schnitte durch diesen Datensatz für feste E_{kin} , als Kreissymbole. Hier wird deutlich, dass über den gesamten Energiebereich eine Modulation der Photoelektronenausbeute stattfindet.

Die durchgezogenen Linien sind Modellrechnungen, die etwas später besprochen werden.

Mehr Aufschluss über die Natur dieser Oszillationen erhält man, wenn man die Messung für eine weitere Photonenenergie $h\nu_1$ wiederholt. Abbildung D.3 zeigt exemplarisch zwei Photoelektronen-Spektren bei $\Delta t = -10$ ps für $h\nu_1 = 6.0$ eV bzw. 4.6 eV und $h\nu_2 = 1.5$ eV. Ebenfalls eingezeichnet sind die Oszillationsfrequenzen bei verschiedenen Energien, ermittelt durch Anpassen einer Sinus-Funktion an die Schnitte in Abb. D.2. Man sieht, dass die Oszillationsfrequenzen nur mit der kinetischen Energie der Photoelektronen skalieren, und zwar nur, wenn man die Kontaktpotentialdifferenz $\Delta\Phi$ subtrahiert bzw. zu Null setzt. Das bedeutet, dass die relevante kinetische Energie der Photoelektronen jene direkt vor der Probe ist, bevor sie durch die Kontaktpotentialdifferenz zum Spektrometer hin beschleunigt werden.

Bei $\Delta t < -100$ fs ist der UV-Puls bereits vorbei und die Photoelektronen befinden sich im Vakuum vor der Probe, da sie diese mit Fermi-Geschwindigkeit ($v_F = 1$ nm/fs) verlassen. Es muss sich also um eine Beeinflussung der Photoelektronen durch den intensiven IR-Puls im Vakuum direkt vor der Probe handeln.

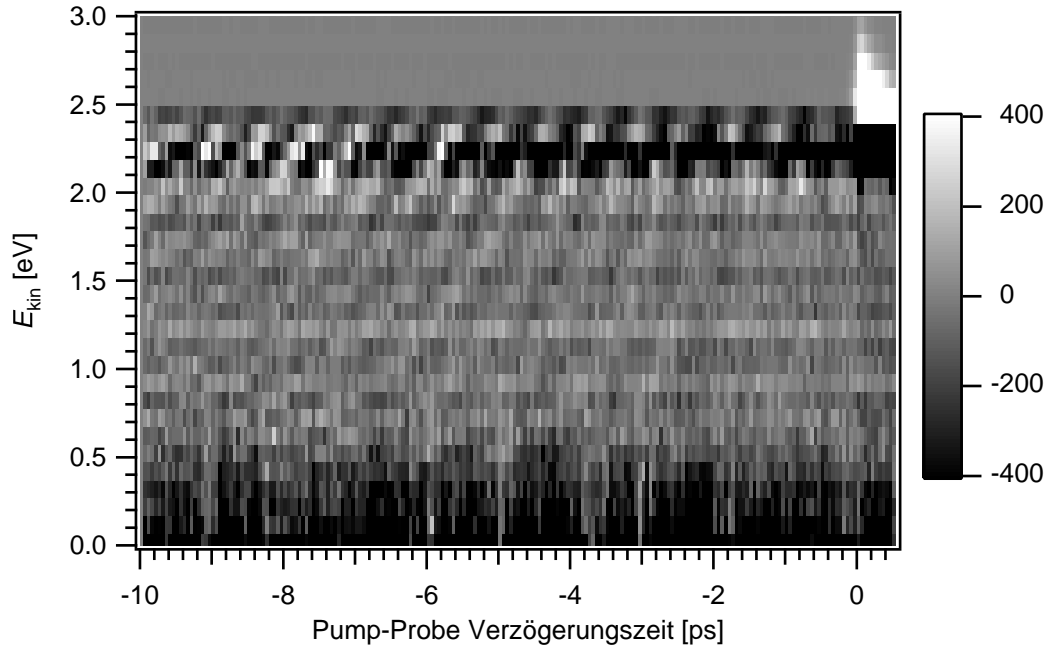


Abbildung D.1: Grauwertdarstellung der Photoelektronenausbeute-Änderung (Spektrum bei $\Delta t = -10$ ps von allen anderen subtrahiert) der Gd(0001)-Oberfläche für die Parameter $h\nu_1 = 6.0$ eV, $h\nu_2 = 1.5$ eV, $F_{\text{abs}} = 2.4$ mJ/cm². Negative Δt bedeuten zuerst UV-Puls, dann IR-Puls.

D.1 Mechanismus

Im diesem Abschnitt wird der Mechanismus vorgestellt, der zur Energiemodulation der Photoelektronen führt. Dieser beruht darauf, dass der intensive IR-Puls durch seine Reflexion an der Metalloberfläche eine (zeitlich und räumlich begrenzte) stehende Welle vor der Oberfläche erzeugt (Abb. D.4). Die dadurch entstehenden räumlich fixierten hohen Feldgradienten führen über die ponderomotive Kraft zu einer Änderung der kinetischen Energie des Photoelektrons. Die ponderomotive Kraft wirkt so, dass sie geladene Teilchen in Richtung geringerer Feldstärke, also zu den Schwingungsknoten hin, beschleunigt. Je nachdem, auf welcher Seite eines Schwingungsbauches sich das Photoelektron bei der Passage des IR-Pulses befindet, wird es also beschleunigt oder abgebremst. Diese Ortsabhängigkeit sorgt, wegen der endlichen Geschwindigkeit der Photoelektronen, zu einer Modulation in der Zeitdomäne, wie in Abb. D.2 gezeigt. Der IR-Puls ist so kurz, dass die Elektronen während seiner Passage nur einen Bruchteil der Wellenlänge durchlaufen können. Abbremsende und beschleunigende Kräfte werden deshalb nicht kompensiert.

Im Folgenden wird der Energieübertrag auf das Elektron hergeleitet. Es gehen die Bewegungsgleichung eines freien Elektron im Vakuum unter dem Einfluss schnell oszillierender Lichtwellen (Abschn. D.1.1) und die experimentelle Geometrie und Form der Lichtpulse ein (Abschn. D.1.3). Der Text folgt im wesentlichen der Darstellung in [Sch79] und [Hot05].

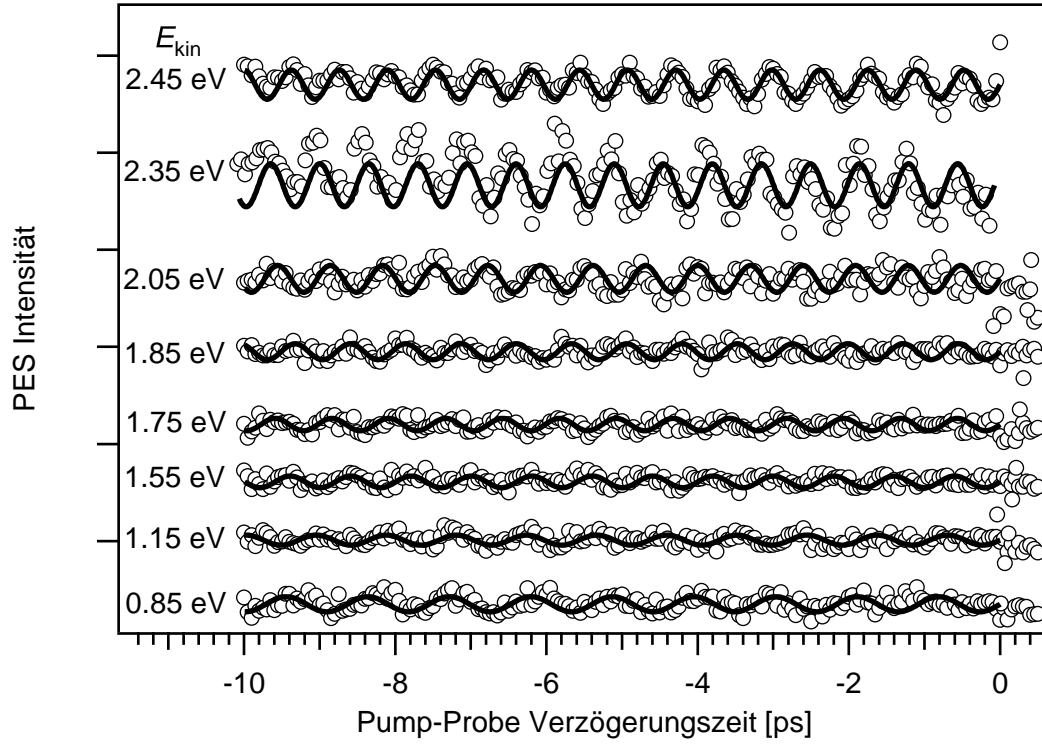


Abbildung D.2: Horizontale Schnitte (○) durch den Datensatz in Abb. D.1 und Modellrechnungen (Linien) für die Änderung der kinetischen Energie ΔE_{kin} der Photoelektronen durch die ponderomotive Kraft, verursacht durch den IR-Puls.

D.1.1 Bewegung eines freien Elektrons unter dem Einfluss zweier schnell oszillierender Lichtwellen

Die Bewegungsgleichung für freie Elektronen unter dem Einfluss eines oszillierenden elektrischen Feldes ist [Sch79, S. 47]:

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} \mathbf{E} e^{i\omega t}. \quad (\text{D.1})$$

Das Elektron führt dann eine Oszillationsbewegung um eine Ruhelage aus. Wenn zusätzlich ein Magnetfeld vorhanden ist und die Felder nicht homogen sind, gilt:

$$\ddot{\mathbf{r}} = \frac{q}{m} (\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}(\mathbf{r})) e^{i\omega t}. \quad (\text{D.2})$$

Die ersten beiden Terme der Taylor-Entwicklung von $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ sind:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_0) + (\mathbf{r}_1 \cdot \nabla_0) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (\text{D.3})$$

Das Elektron führt dann eine oszillatorische Bewegung um die Ruhelage \mathbf{r}_0 aus und erfährt zusätzlich eine Kraft entlang des Feldgradienten am Ort $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$. Die Ruhelage der Schwingung driftet somit in Richtung minimaler Feldstärke mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}_0$.

Wenn (i) die Driftgeschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}_0$ so klein ist, dass das Elektron innerhalb eines Schwingungszyklus der Lichtwelle keine großen Felddifferenzen abtastet und (ii) der magnetische

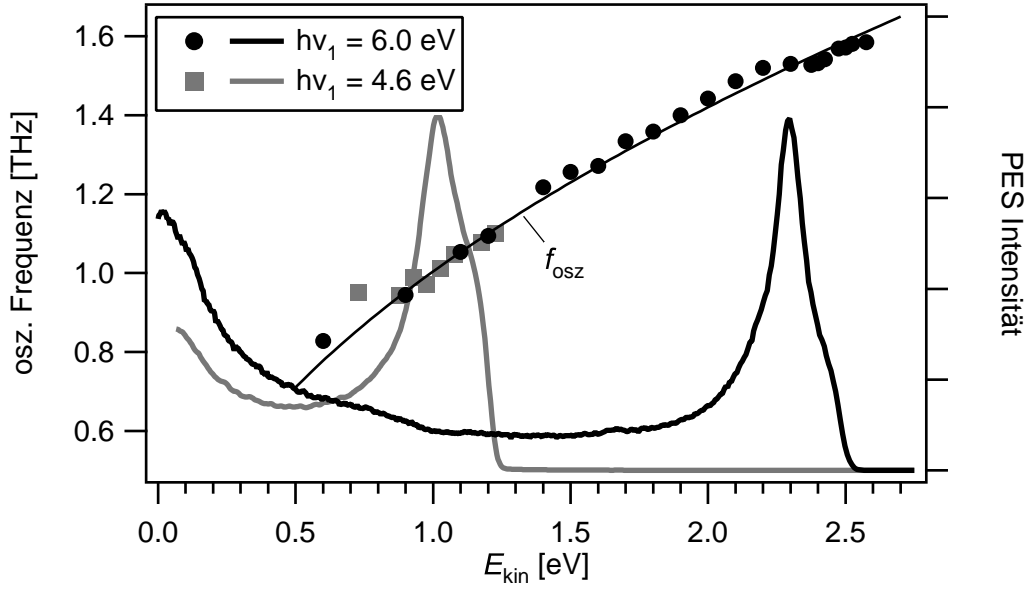


Abbildung D.3: Photoelektronen-Spektren (dicke Linien) der Gd(0001)-Oberfläche für zwei verschiedene UV-Pulse $h\nu_1 = 6.0$ eV und $h\nu_1 = 4.6$ eV bei gleichzeitiger Einstrahlung eines intensiven IR-Pulses ($h\nu_2 = 1.5$ eV) für $\Delta t = -10$ ps. Die Symbole markieren die Oszillationsfrequenzen der Photoelektronen-Intensität bei verschiedenen kinetischen Energien für beide Messungen, ermittelt durch Anpassen einer Sinus-Funktion an die Daten in Abb. D.2 und analoge Daten für $h\nu_1 = 4.6$ eV. Die dünne Linie ist die erwartete Oszillationsfrequenz nach Gl. D.26.

Term in Gl. D.2 klein ist gegen die anderen, kann die Bewegung des Elektrons aufgespalten werden in eine schnelle oszillatorische Bewegung und eine Drift der Ruhelage. Die oszillatorische Bewegung folgt der Gleichung

$$\mathbf{r}_1 = -\frac{q}{m\omega^2} \mathbf{E}_0. \quad (\text{D.4})$$

Die Driftbewegung folgt, unter Vernachlässigung von Termen 2. Ordnung in $\dot{\mathbf{r}}$

$$\ddot{\mathbf{r}}_0 = \frac{q}{m} [\langle (\mathbf{r}_1 \cdot \nabla_0) \mathbf{E} \rangle + \langle \dot{\mathbf{r}}_1 \times \mathbf{B}_0 \rangle]. \quad (\text{D.5})$$

Die eckigen Klammern bezeichnen die zeitliche Mittelung über eine Schwingungsperiode des Lichts. Der erste Term bezeichnet die sog. ponderomotive Kraft. Sie wirkt auf geladenen Teilchen in einem oszillierenden Lichtfeld und zwingt diese in Regionen geringer Feldstärke.¹

D.1.2 Berechnung der Driftbewegung im Feld zweier Lichtwellen

Im Folgenden soll die ponderomotive Kraft berechnet werden, die auf ein Elektron wirkt, welches zwei Lichtwellen ausgesetzt ist. Im folgenden Abschnitt werden die zwei Lichtwellen genauer spezifiziert als auftreffende und reflektierte Welle an einer Metalloberfläche.

¹Man kann die ponderomotive Kraft auch als Gradient eines ponderomotiven Potentials schreiben; dieses ist proportional zu \mathbf{E}^2 . Regionen hoher Feldstärke stellen somit einen Potentialberg dar.

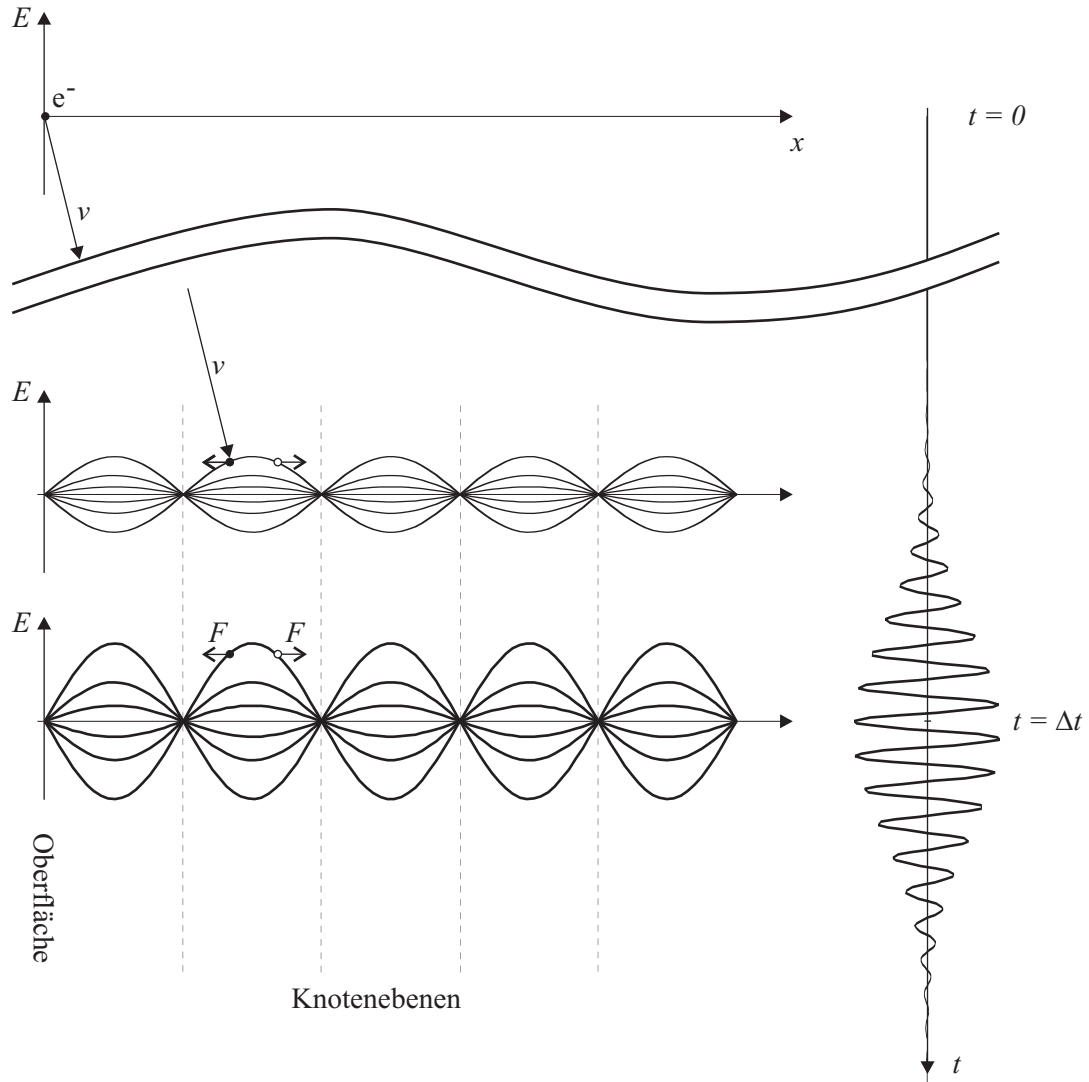


Abbildung D.4: Schema des Energiemodulationsmechanismus. Die x -Achse ist die Ortsachse senkrecht zur Oberfläche ($x = 0$). Vertikale Achsen: elektrische Feldstärke bzw. Zeit. $t = 0$ ist der Zeitpunkt der Photoemission des Elektrons (schwarzer Punkt). Rechts ist der IR-Puls gezeigt, der Δt nach dem UV-Puls eintrifft. Er erzeugt eine stehende Welle vor der Oberfläche, deren Knotenebenen mit gestrichelten Linien markiert sind. In diesem Beispiel hat sich das Elektron bis zum Zeitpunkt $t = \Delta t$ bis zum zweiten Schwingungsbauch bewegt. Je nachdem, auf welche Seite des Schwingungsbauches es ist, wird es abgebremst (schwarzer Punkt) oder beschleunigt (weißer Punkt).

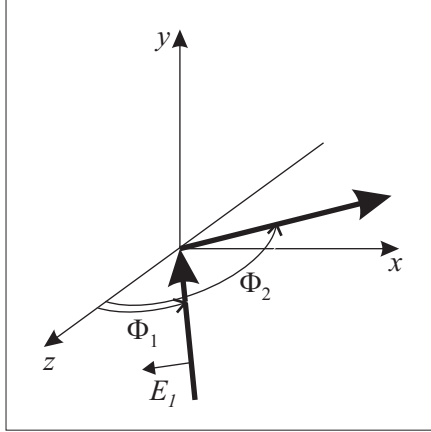


Abbildung D.5: Koordinatensystem. Die Oberfläche liegt in der yz -Ebene. Die Einfallsebene ist die xz -Ebene. Die dicken Linien sind die Richtungen des einfallenden und des reflektierten Strahls mit dem elektrischen Feldvektor E_1 .

Abbildung D.5 zeigt die Geometrie und das Koordinatensystem. Die beiden Lichtwellen 1, 2 (dicke Pfeile in Abb. D.5) seien um die Winkel Θ_1, Θ_2 von der z -Achse in Richtung der x -Achse verkippt und zirkular polarisiert. Das elektrische Feld der Lichtwelle j ist dann

$$\mathbf{E}_j = \Re \hat{\mathbf{E}}_j \quad (\text{D.6})$$

$$\hat{\mathbf{E}}_j(\mathbf{r}, t) = \hat{E}_j^0 \cdot \mathbf{n}_j \cdot \exp \left[i\omega_j \left(\frac{\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}_j}{c} - t \right) \right] \quad (\text{D.7})$$

Größen mit Hut sind komplex. \hat{E}_j^0 ist die komplexe Amplitude der jeweiligen Lichtwelle. \mathbf{n}_j ist der Polarisationsvektor

$$\mathbf{n}_j = \frac{1}{\sqrt{2}} (\cos \theta_j \cdot \mathbf{e}_x + i\sigma_j \cdot \mathbf{e}_y - \sin \theta_j \cdot \mathbf{e}_z). \quad (\text{D.8})$$

Der Wellenvektor ist

$$\mathbf{k}_j = \sin \theta_j \cdot \mathbf{e}_x + \cos \theta_j \cdot \mathbf{e}_z. \quad (\text{D.9})$$

Die magnetische Induktion für eine zirkular polarisierte Welle ist

$$\hat{\mathbf{B}}_j = -i\sigma_j \cdot \hat{\mathbf{E}}_j. \quad (\text{D.10})$$

Die $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ sind Einheitsvektoren in die jeweilige Richtung und $\sigma_j = \pm 1$ für die links- bzw. rechtszirkular polarisierte Welle.

Betrachten wir nun die Bewegung eines Elektrons in einem solchen Lichtfeld. Das Elektron sei zum Zeitpunkt $t = 0$ am Ursprung und bewege sich mit der Geschwindigkeit βc in Richtung \mathbf{u} :

$$\mathbf{r} = \hat{\mathbf{r}} = \beta c t \cdot \mathbf{u} \quad \text{mit} \quad \mathbf{u} = \cos \xi \cdot \mathbf{e}_x + \sin \xi \cdot \mathbf{e}_y. \quad (\text{D.11})$$

Mit diesen Größen ist die Lösung für den oszillatorischen Anteil der Bewegung (Gl. D.4) unter dem Einfluss der jeweiligen Lichtwelle

$$\mathbf{r}_j = \frac{-q\hat{E}_j^0 \mathbf{n}_j}{m\omega_j^2 (1 - \beta \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_j)^2} \cdot \exp [i\omega_j (1 - \beta \mathbf{u} \cdot \mathbf{k}_j) t]. \quad (\text{D.12})$$

Zusätzlich wirkt nach Gl. D.5 eine Kraft, die der oszillatorischen Bewegung eine Drift überlagert. Ein Elektron, welches im Lichtfeld der Welle $j = 1$ oszilliert, erfährt durch die Lichtwelle $j = 2$ eine Drift entsprechend der Kraft

$$\mathbf{F}_{12} = q \left[((\Re \hat{\mathbf{r}}_1) \cdot \nabla)(\Re \hat{\mathbf{E}}_2) + \frac{\Re \dot{\hat{\mathbf{r}}}_1}{c} \times \Re(-i\sigma_2 \hat{\mathbf{E}}_2) \right] \quad (\text{D.13})$$

Durch Vertauschen der Indizes (1,2) erhält man analog die zusätzliche Kraft auf das Elektron verursacht durch die Welle 1 wenn es im Feld der Welle 2 oszilliert. Die Gesamtbeschleunigung erhält man durch das Zeitintegral der Summe beider Kräfte:

$$\begin{aligned} \int (\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21}) dt &= \frac{-\pi q^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \tilde{\beta} \mathbf{u} \cdot (\omega_1 \mathbf{k}_1 - \omega_2 \mathbf{k}_2))}{mc\omega} \\ &\cdot (\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 + \sigma_1 \sigma_2) \Im(\hat{E}_1^0 \hat{E}_2^0) \\ &\cdot [(\sin \theta_2 - \sin \theta_1) \cdot \mathbf{e}_x + (\cos \theta_2 \cdot \cos \theta_1) \cdot \mathbf{e}_z]. \end{aligned} \quad (\text{D.14})$$

Hierbei wurden die meisten Terme in $\beta \ll 1$ vernachlässigt und die Abkürzung $\tilde{\beta} = \beta \cdot \cos \xi$ verwendet. $\delta()$ ist die Dirac-Delta-Funktion. Bei Reflektion an der Oberfläche gilt $\theta_2 = -\theta_1 = \theta$ und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\int (\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{21}) dt = \frac{-\pi q^2 \sin \theta \cdot \delta(\dots)}{mc\omega} (1 + \sigma_1 \sigma_2 - 2 \sin^2 \theta) \Im(\hat{E}_1^0 \hat{E}_2^{0*}) \cdot \mathbf{e}_x \quad (\text{D.15})$$

D.1.3 Pulse und Reflektion

In diesem Abschnitt werden die Lichtfelder genauer spezifiziert. Es soll sich um einen Gauß-Puls handeln, der an einer Metalloberfläche reflektiert wird. Die Feldstärke der Lichtwellen sei

$$\hat{\mathbf{E}}_j(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \hat{\mathbf{E}}_j(\omega_j, \mathbf{x}, t) d\omega_j. \quad (\text{D.16})$$

Puls 2 sei die Reflektion von Puls 1 an der Oberfläche ($x = 0$) mit der Reflektivität R . Der Einfallswinkel ist

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta, \quad (\text{D.17})$$

und es gilt

$$\sigma_2 = -\sigma_1 \quad (\text{D.18})$$

$$\hat{E}_2^0(\omega) = \sqrt{R} \cdot e^{i\psi} \cdot \hat{E}_1^0(\omega). \quad (\text{D.19})$$

Hier ist ψ der Phasensprung bei der Reflektion ($\psi = \pi$ für ein ideales Metall). Ein linear polarisierter Strahl ist die Summe einer rechts- und linkszirkularen Komponente:

$$\hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\hat{\mathbf{E}}_j(\hat{\mathbf{E}}_j^0 = e^{i\gamma} \hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}; \sigma_j = 1) + \hat{\mathbf{E}}_j(\hat{\mathbf{E}}_j^0 = e^{-i\gamma} \hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}; \sigma_j = -1) \right]. \quad (\text{D.20})$$

Wobei $\hat{\mathbf{E}}_{j,\gamma}^0$ die Amplitude der linear polarisierten Welle ist und γ der Polarisationswinkel ($\gamma = 0$ heißt p-polarisiert). Es wird angenommen, dass der Strahl seine Polarisation bei der Reflektion nicht ändert, d. h. die weiteren Formeln gelten nur für rein s- oder rein p-polarisiertes Licht.

Die Kristall-Oberfläche liegt in der yz -Ebene. Die Einfallsebene ist die xz -Ebene. Bei einem Einfallswinkel von $\Theta_1 = 45^\circ$ interferieren einfallende und auslaufende Welle des IR-Pulses so, dass räumlich fixe Schwingungsbauch- und Knotenebenen entstehen. Die Knotenebenen haben einen Abstand von $\Delta = \frac{\lambda}{4 \cos \theta_1} \approx 300 \text{ nm}$ für $\lambda = 835 \text{ nm}$ und $\theta_1 = 45^\circ$.

Ein Elektron mit kinetischer Energie von 2.5 eV hat eine Geschwindigkeit von $v = 9 \cdot 10^5 \text{ m/s} = 3 \cdot 10^{-3} c$ bewegt sich also langsam im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit c . Während der Dauer eines optischen Zyklus (2.8 fs) fliegt es ca. 2.5 nm, während der Dauer des Lichtpulses (50 fs) ca. 45 nm weit. Beide Größen sind klein im Vergleich zum Abstand der Schwingungsknoten in Richtung der Oberflächen-Normalen, somit ist die oben erwähnte Annahme (i) erfüllt.

Die einfallende Welle sei ein Gauß-Puls mit

$$\hat{E}^0(\omega) = \sqrt{\frac{8\pi\Phi}{c}} \cdot \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/4} \sqrt{\sigma} \cdot \exp(-(\sigma(\omega - \omega_0)^2)) \cdot \exp[i(\phi_0 + \Delta t(\omega - \omega_0))]. \quad (\text{D.21})$$

Für die spektrale und die zeitliche Halbwertsbreite gilt:

$$\text{FWHM}_\omega = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \frac{1}{2\sigma} \quad \text{FWHM}_t = \sqrt{8 \ln 2} \cdot \sigma, \quad (\text{D.22})$$

und ϕ_0 bezeichnet die absolute Phase des Pulses. Die Fluenz (Pulsenergie/Fläche) eines solchen Pulses ist

$$\Phi = \frac{c}{8\pi} \int |\hat{E}^0(\omega)|^2 d\omega = \frac{c}{8\pi} \int |\hat{E}^0(t)|^2 dt. \quad (\text{D.23})$$

Setzt man diese Größen in Gl. D.15 ein, so erhält man nach einigen Umformungen

$$\begin{aligned} \int F dt = & \frac{-8\pi\Phi q^2 \sqrt{R}}{mc^2 \omega_0} \cos \alpha (2 \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \alpha - 1) \cdot \\ & \exp \left(-2\tilde{\beta} \cos^2 \alpha \cdot \sigma^2 \omega_0^2 - \frac{\tilde{\beta} \cos^2 \alpha \cdot (\Delta t)^2}{2\sigma^2} \right) \cdot \\ & \sin(2\tilde{\beta} \cos \alpha \cdot \omega_0 \Delta t + \Psi), \quad (\text{D.24}) \end{aligned}$$

mit der Abkürzung $\tilde{\beta} := v_\perp/c$, wobei v_\perp die Geschwindigkeitskomponente des Elektrons in x -Richtung (senkrecht zur Oberfläche) ist. Wie man sieht, ist die Kraft unabhängig von der absoluten Phase ϕ_0 der Lichtwelle, lediglich der Phasensprung Ψ bei der Reflektion geht ein.

D.1.4 Energiemodulation eines photoemittierten Elektrons

Das photoemittierte Elektron habe die Anfangsgeschwindigkeit $v_{\perp} = c\sqrt{\frac{2E_{\perp}}{mc^2}}$. Die Energieänderung dieses Elektrons in der stehenden Welle des IR-Pulses berechnet sich aus der Kraft

$$\begin{aligned}\Delta E_{\perp} &\approx v_{\perp} \int F dt \\ &= \frac{-8\sqrt{2} \cdot \sqrt{E_{\perp}} \cdot \Phi \cdot \text{Ry} \cdot a_0 \cdot \sqrt{R} \cdot \lambda_0}{(mc^2)^{3/2}} \cdot \cos \alpha \cdot (2 \cos^2 \gamma \cdot \sin^2 \alpha - 1) \cdot \\ &\quad \exp \left(-\frac{2\pi^2 E_{\perp} \cdot \text{FWHM}_t^2 \cdot c^2 \cdot \cos^2 \alpha}{\ln 2 \cdot mc^2 \cdot \lambda_0^2} - \frac{8 \ln 2 \cdot E_{\perp} \cdot (\Delta t)^2 \cdot \cos^2 \alpha}{mc^2 \cdot \text{FWHM}_t^2} \right) \cdot \\ &\quad \sin \left(\frac{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sqrt{E_{\perp}} \cdot \Delta t \cdot c \cdot \cos \alpha}{\sqrt{mc^2} \cdot \lambda_0} \right) \quad (\text{D.25})\end{aligned}$$

Es sind a_0 der Bohr-Radius und Ry die Rydberg-Konstante und es wurde die Beziehung $q^2 = e^2 = 2\text{Ry} \cdot a_0$ benutzt. Gleichung D.25 setzt sich zusammen aus einem konstanten Faktor, einer Exponentialfunktion und einer Sinus-Funktion. Die Sinus-Funktion beschreibt die Modulation in der Zeitdomäne. Die Exponentialfunktion setzt sich aus zwei Termen zusammen. Der erste Term schmiert die Energiemodulation aus, wenn die Propagation des Elektrons während des IR-Pulses nicht klein gegen die Wellenlänge ist, und sich somit beschleunigende und abbremende Beiträge kompensieren. Der zweite Term der Exponentialfunktion verringert die Energiemodulation, falls das Elektron so weit von der Oberfläche entfernt ist, dass einfallender und reflektierter Puls wegen ihrer kurzen Dauer nicht mehr vollständig überlappen.

Aus dem Argument der Sinus-Funktion in Gl. D.25 lässt sich die Modulationsfrequenz gewinnen,

$$f_{\text{osz}}[\text{THz}] = 7.45 \cdot 10^3 \frac{\cos \alpha \cdot \sqrt{E_{\perp}[\text{eV}]}}{2\pi \lambda[\text{nm}]} \quad (\text{D.26})$$

Sie hängt von der ursprünglichen kinetischen Energie E_{\perp} des Elektrons und vom zeitlichen Abstand Δt des IR-Pulses vom Photoemissionspuls ab.

Der Grund hierfür ist, dass das Elektron bis zum Eintreffen des IR-Pulses schon eine gewisse Strecke geflogen ist. Je nachdem, wo in der stehenden Welle es sich beim Eintreffen des IR-Pulses befindet, spürt es einen positiven, einen negativen oder gar keinen Feldgradienten. Entsprechend Gl. D.5 wird es in die eine oder andere Richtung beschleunigt. Da ein Elektron mit kinetischer Energie im Bereich von 2 eV nur sehr langsam fliegt, durchläuft es während der Passage des IR-Pulses deutlich weniger als eine Wellenlänge, so dass sich beschleunigende und abbremende Anteile nicht kompensieren können (s.o.). Die so berechnete Oszillationsfrequenz ist in Abb. D.3 als dünne durchgezogene Linie eingetragen. Die beobachteten Frequenzen (Symbole) liegen auf dieser Kurve, was den vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt. Angesichts der Tatsache, dass es keine frei wählbaren Parameter gibt, ist die Übereinstimmung hervorragend.

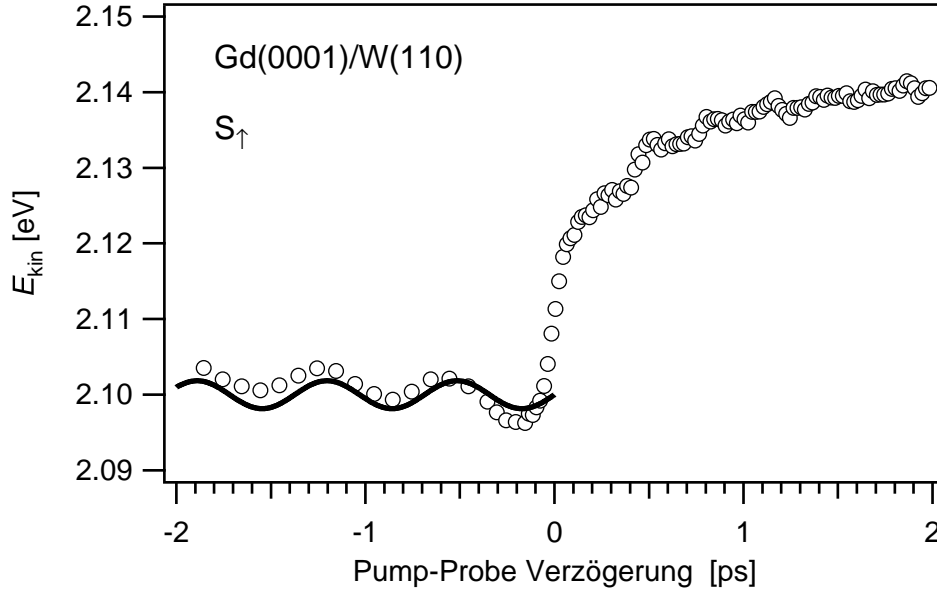


Abbildung D.6: Energieposition des Oberflächenzustands S_{\uparrow} der Gd(0001)-Oberfläche für die experimentellen Parameter $h\nu_1 = 1.5$ eV, $h\nu_2 = 6.0$ eV, $\Phi = 2.08$ mJ/cm², $\alpha = 45^\circ$, $R = 0.6$. Die durchgezogene Linie ist die nach Gl. D.25 vorhergesagte Modulation der kinetischen Energie für Photoelektronen mit $E_{\text{kin}} = 2.10$ eV und den obigen Parametern. Negative Δt bedeuten zuerst trifft der UV-Puls, dann IR-Puls auf die Oberfläche.

Berechnet man die Energiemodulation für die Daten in Abb. D.2, erhält man die dort abgebildeten durchgezogenen Kurven. Dabei wurde lediglich die Modulationsamplitude mit einem geeigneten Faktor multipliziert, da die horizontalen Schnitte ja Intensitätsschwankungen wiedergeben, die nur indirekt mit einer Energiemodulation zusammenhängen. Wie zuvor ist auch hier die Übereinstimmung mit dem Experiment überzeugend.

Am leichtesten lässt sich eine Energieverschiebung an einem scharfen Zustand messen. Ein guter Kandidat hierfür ist der besetzte Majoritäts-Oberflächenzustand S_{\uparrow} auf Gd(0001), dessen transiente Energieposition in Abb. D.6 gezeigt ist. Die experimentellen Parameter für diese Messung sind $h\nu_1 = 1.5$ eV, $h\nu_2 = 6.0$ eV, IR-Fluenz $\Phi = 2.08$ mJ/cm², Einfallswinkel $\alpha = 45^\circ$, Reflektivität $R = 0.6$. Die Energieskala ist die kinetische Energie der Photoelektronen und die Position des Oberflächenzustands wurde wie in Kapitel 5 durch Anpassen einer Modellfunktion an die Photoelektronenspektren bestimmt. Die Dynamik für positive Δt wurde bereits in Kap. 5 ausführlich besprochen. Die Oszillation bei negativen Δt sind dagegen eine Folge des oben beschriebenen Modulationmechanismus. Dies wird verdeutlicht durch die schwarze Kurve in Abb. D.6, die aus Gl. D.25 gewonnen wird. Die Energiemodulation beträgt in diesem Fall 3.5 meV (von Spitze zu Spitze).

Abschließend stellt sich die Frage, ob der beschriebene Effekt sich nutzen lässt. Letztendlich ist in dem Modulationssignal der Ort des Elektrons zum Zeitpunkt des IR-Pulses kodiert. Über eine detaillierte Analyse der Modulationen könnte man somit die Trajektorie $x(t)$ des Elektrons vermessen und so das Potential an der Oberfläche experimentell bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [Aes96] M. Aeschlimann, M. Bauer und S. Pawlik. *Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry*. Chem. Phys. **205**, (1996) 127.
- [Aes00] M. Aeschlimann, M. Bauer, S. Pawlik, R. Knorren, G. Bouzerar und K. H. Bennemann. *Transport and dynamics of optically excited electrons in metals*. Appl. Phys. A **71**, (2000) 485.
- [All87] Philip B. Allen. *Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals*. Phys. Rev. Lett. **59**, (1987) 1460.
- [All99] Philip B. Allen. *Handbook of Superconductivity*. Academic Press, New York, 1999 478.
- [All01] Philip B. Allen. *Electron spin-flip relaxation by one magnon processes: Application to the gadolinium surface band*. Phys. Rev. B **63**, (2001) 214410.
- [All02] D. A. Allwood, Gang Xiong, M. D. Cooke, C. C. Faulkner, D. Atkinson, N. Vernier und R. P. Cowburn. *Submicrometer Ferromagnetic NOT Gate and Shift Register*. Science **296**, (2002) 407.
- [Ana91] D. C. Anacker und J. L. Erskine. *Analysis of microchannel plate response in relation to pulsed laser time-of-flight photoemission spectroscopy*. Rev. Sci. Instr. **62**, (1991) 1246.
- [Ani74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich und T. L. Perel'man. *Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses*. Sov. Phys. JETP **39**, (1974) 375.
- [Ash76] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [Asp94] A. Aspelmeier, F. Gerhardter und K. Baberschke. *Magnetism and structure of ultrathin Gd films*. J. Magn. Magn. Mater. **132**, (1994) 22.
- [Ayv02] V. Ayvazan, N. Baboi und I. Bohnet *et al.* . *Generation of GW Radiation Pulses from a VUV Free-Electron Laser Operating in the Femtosecond Regime*. Phys. Rev. Lett. **88**, (2002) 104802.

- [Bac75] R. Z. Bachrach, F. C. Brown und S. B. M. Hagström. *Photoelectron spectroscopy by time-of-flight technique using synchrotron radiation*. J. Vac. Sci. Technol. **12**, (1975) 309.
- [Bal67] G. C. Baldwin und S. I. Friedman. *Time-of-Flight Electron Velocity Spectrometer*. Rev. Sci. Instr. **38**, (1967) 519.
- [Bal98] T. Balasubramanian und E. Jensen. *Large value of the electron-phonon coupling parameter ($\lambda = 1.15$) and the possibility of surface superconductivity at the Be(0001) surface*. Phys. Rev. B **57**, (1998) R6866.
- [Bau02] A. Bauer, A. Mühlig, D. Wegner und G. Kaindl. *Lifetime of surface states on (0001) surfaces of lanthanide metals*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 75421.
- [Bau05] A. Bauer, D. Wegner und G. Kaindl. *Lifetime Widths of Surface States on Magnetic Lanthanide Metals*. arXiv:cond-mat 0502581.
- [Bea96] E. Beaupaire, J.-C. Merle, A. Daunois und J.-Y. Bigot. *Ultrafast Spin Dynamics in Ferromagnetic Nickel*. Phys. Rev. Lett. **76**, (1996) 4250.
- [Bec61] J. A. Becker, E. J. Becker und R. G. Brandes. *Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon*. J. Appl. Phys. **32**, (1961) 411.
- [Bec89] R. S. Becker, B. S. Swarzentruer, J. S. Vickers und T. Klitsner. *Dimer-adatom-stacking-fault (DAS) and non-DAS (111) semiconductor surfaces: A comparison of Ge(111)-c(2 x 8) to Si(111)-(2 x 2), -(5 x 5), -(7 x 7), and -(9 x 9) with scanning tunneling microscopy*. Phys. Rev. B **39**, (1989) 1633.
- [Ber64] C. N. Berglund und W. E. Spicer. *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*. Phys. Rev. **136**, (1964) A1030.
- [Ber00] W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner und D. Menzel. *Influence of Xe adlayer morphology and electronic structure on image-potential state lifetimes of Ru(0001)*. Chem. Phys. **251**, (2000) 123.
- [Ber04] W. Berthold, F. Rebentrost, P. Feulner und U. Höfer. *Influence of Ar, Kr, and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. APA **78**, (2004) 131.
- [Big04] J.-Y. Bigot, L. Guidoni, E. Beaupaire und P. N. Saeta. *Femtosecond Spectrotemporal Magneto-optics*. Phys. Rev. Lett. **93**, (2004) 77401.
- [Bod98] M. Bode, M. Getzlaff, S. Heinze, R. Pascal und R. Wiesendanger. *Magnetic exchange splitting of the Gd(0001) surface state studied by variable-temperature scanning tunneling spectroscopy*. Appl. Phys. A **66**, (1998) S121.
- [Bog04] K. Boger, M. Weinelt und T. Fauster. *Scattering of Hot Electrons by Adatoms at Metal Surfaces*. Phys. Rev. Lett. **92**, (2004) 126803.

- [Bon99] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl. *Phonon vs electron mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001)*. Science **285**, (1999) 1042.
- [Bon00] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk und M. Wolf. *Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot-electron transport*. Phys. Rev. B **61**, (2000) 1101.
- [Bov04] U. Bovensiepen, A. Melnikov, I. Radu, O. Krupin, K. Starke, M. Wolf und E. Matthias. *Coherent surface and bulk vibrations induced by femtosecond laser excitation of the Gd(0001) surface state*. Phys. Rev. B **69**, (2004) 235417.
- [Bra95] M. Brandbyge, Per Hedegård, T. F. Heinz, A. Misewich und D. M. Newns. *Electronically driven adsorbate excitation mechanism in femtosecond-pulse laser desorption*. Phys. Rev. B **52**, (1995) 6042.
- [Bro87] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto und E. P. Ippen. *Femtosecond Electronic Heat-Transport Dynamics in Thin Gold Films*. Phys. Rev. Lett. **59**, (1987) 1962.
- [Cao96] Jianming Cao. *Time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics at metal surfaces*. Dissertation, University of Rochester (1996).
- [Cao98] J. Cao, Y. Gao, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller und D. A. Mantell. *Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films*. Phys. Rev. B **58**, (1998) 10948.
- [Car97] A. Carlsson, B. Hellsing, S.-Å. Lindgren und L. Walldén. *High-resolution photoemission from a tunable quantum well: Cu(111)/Na*. Phys. Rev. B **56**, (1997) 1593.
- [Cav93] R. R. Cavanagh, D. S. King und J. C. Stephenson. *Dynamics of Nonthermal Reactions: Femtosecond Surface Chemistry*. J. Phys. Chem. **97**, (1993) 786.
- [Cha97] Y. M. Chang, L. Xu und H. W. K. Tom. *Observation of Coherent Surface Optical Phonon Oscillations by Time-Resolved Surface Second-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett. **78**, (1997) 4649.
- [Che91] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und E. P. Ippen. Applied Physics Letters **59**, (1991) 1923.
- [Cho90] G. C. Cho, W. Kütt und H. Kurz. Phys. Rev. Lett. **65**, (1990) 764.
- [Coh99a] Coherent Laser Group, Santa Clara. *Operator's Manual, RegA Model 9050 Laser* (1999).
- [Coh99b] Coherent Laser Group, Santa Clara. *Preliminary Documents: Ver A, Mira SEED* (1999).
- [Coq77] B. Coqblin. *The electronic structure of rare-earth metals and alloys*. Academic Press, London, 1977.

- [Cov93] S. Cova, M. Ghioni, F. Zappa und A. Lacaita. *Constant-fraction circuits for picosecond photon timing with microchannel plate photomultipliers*. Rev. Sci. Instr. **64**, (1993) 118.
- [CT03] M. Colarieti-Tosti, S. I. Simak, R. Ahuja, L. Nordström, O. Eriksson, D. Aberg, S. Edvardsson und M. S. S. Brooks. *Origin of Magnetic Anisotropy of Gd Metal*. Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 157201.
- [Dan98] S. Yu. Dan'kov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky und K. A. Gschneidner, Jr. *Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium*. Phys. Rev. B **57**, (1998) 3478.
- [Den99] Daniel N. Denzler. *Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energierelaxation in Metallen*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (1999).
- [Dol89] A. E. Dolbak, B. Z. Olshanetsky, S. I. Stenin, S. A. Teyss und T. A. Gavrilova. *Effect of Nickel on clean Silicon surfaces: Transport and structure*. Surf. Sci. **218**, (1989) 37.
- [Don96] M. Donath, B. Gubanka und F. Passek. *Temperature-Dependent Spin Polarization of Magnetic Surface State on Gd(0001)*. Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 5138.
- [Dru00] P. Drude. Ann. Phys. (Leipzig) **1**, (1900) 566.
- [Du93] Q. Du, R. Superfine, E. Freysz und Y. R. Shen. *Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface*. Phys. Rev. Lett. **70**, (1993) 2313.
- [EA87] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot und G. A. Mourou. *Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper*. Phys. Rev. Lett. **58**, (1987) 1212.
- [EA93] H. E. Elsayed-Ali und T. Juhasz. *Femtosecond time-resolved thermomodulation of thin gold films with different crystal structures*. Phys. Rev. B **47**, (1993) 13599.
- [Ech00] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov und A. Rubio. *Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals*. Chem. Phys. **251**, (2000) 1.
- [Ech04] P. M. Echenique, R. Berndt, E. V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann und U. Höfer. *Decay of electronic excitations at metal surfaces*. Surf. Sci. Rep. **52**, (2004) 219.
- [Eig02] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner und P. M. Echenique. *Role of Bulk and Surface Phonons in the Decay of Metal Surface States*. Phys. Rev. Lett. **88**, (2002) 066805.
- [Eig03] A. Eiguren, B. Hellsing, E. V. Chulkov und P. M. Echenique. *Phonon-mediated decay of metal surface states*. Phys. Rev. B **67**, (2003) 235423.

- [Ein05] A. Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys. **17**, (1905) 132.
- [Eka00] W. Ekardt, W.-D. Schöne und R. Keyling. *The determination of the lifetime of hot electrons in metals by time-resolved two-photon photoemission: the role of transport effects, virtual states, and transient excitons*. Appl. Phys. A **71**, (2000) 529.
- [Ell01] R. Ell, U. Morgner, F. X. Kärtner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, V. Scheuer, G. Angelow, T. Tschudi, M. J. Lederer, A. Boiko und B. Luther-Davies. *Generation of 5 fs pulses and octave-spanning spectra directly from a Ti:sapphire laser*. Opt. Lett. **26**, (2001) 373.
- [Fan92a] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor. *Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distributions in Subpicosecond Laser-Heated Gold Films*. Phys. Rev. Lett. **68**, (1992) 2834.
- [Fan92b] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom und J. Bokor. *Electron Thermalization in Gold*. Phys. Rev. B **46**, (1992) 13592.
- [Far93] M. Farle, K. Baberschke, U. Stetter, A. Aspelmeier und F. Gerhardter. *Thickness-dependent Curie temperature of Gd(0001)/W(110) and its dependence on the growth conditions*. Phys. Rev. B **47**, (1993) 11571.
- [Far98] M. Farle und K. Baberschke. Curie Temperatures and Magnetic Anisotropies as a Function of Growth Conditions for Gd(0001)/W(110) In M. Donath, P. A. Dowben und W. Nolting (Hg.), *Magnetism and Electronic Correlations in Local-Moment Systems: Rare-Earth Elements and Compounds*. World Scientific, Singapore, 1998 35.
- [Fat98] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée und C. Flytzanis. *Nonequilibrium Electron Interactions in Metal Films*. Phys. Rev. Lett. **81**, (1998) 922.
- [Fat00] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzotzakakis, D. Christofilos und F. Vallée. *Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*. Phys. Rev. B **61**, (2000) 16956.
- [Fed94] A. V. Fedorov, K. Starke und G. Kaindl. *Temperature-dependent exchange splitting of unoccupied electronic states in Gd(0001)*. Phys. Rev. B **50**, (1994) 2739.
- [Fed02] A. V. Fedorov, T. Valla, F. Liu, P. D. Johnson und M. Weinert. *Spin-resolved photoemission study of photohole lifetimes in ferromagnetic gadolinium*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 212409.
- [Fei82] Peter J. Feibelman. *Electronic structure of clean and carbon-covered close-packed rhodium and ruthenium surfaces*. Phys. Rev. B **26**, (1982) 5347.

- [Feu78] B. Feuerbacher, B. Fitton und R. F. Willis. *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*. John Wiley, 1978.
- [Ful83] P. Fulde und J. Jensen. *Electronic heat capacity of the rare-earth metals*. Phys. Rev. B **27**, (1983) 4085.
- [Gah00] C. Gahl, K. Ishioka, Q. Zhong, A. Hotzel und M. Wolf. *Structure and dynamics of excited electronic states at the adsorbate/metal interface: C₆F₆/Cu(111)*. Faraday Discuss. **117**, (2000) 191.
- [Gah04] Cornelius Gahl. *Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).
- [Gar96] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker und R. Merlin. *Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb Problem: What is the Mechanism?* Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 3661.
- [Get98] M. Getzlaff, M. Bode, S. Heinze, R. Pascal und R. Wiesendanger. *Temperature-dependent exchange splitting of the magnetic Gd(0001) surface state*. J. Magn. Magn. Mater. **184**, (1998) 155.
- [Gil90] T. L. Gilton, J. P. Cowin, G. D. Kubiak und A. V. Hamza. *Intense surface photoemission: Space charge effects and self-acceleration*. J. Appl. Phys. **68**, (1990) 4802.
- [Gla64] C. J. Glassbrenner und G. A. Slack. *Thermal Conductivity of Silicon and Germanium from 3 K to the Melting Point*. Phys. Rev. **134**, (1964) A1058.
- [Goo02] Goodfellow GmbH, Bad Nauheim. *Goodfellow Katalog* (2002).
- [Gro92] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik und A. Langendijk. *Effect of a nonthermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals*. Phys. Rev. B **45**, (1992) 5079.
- [Gro95] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik und A. Langendijk. *Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au*. Phys. Rev. B **51**, (1995) 11433.
- [Gui02] Luca Guidoni, Eric Beaurepaire und Jean-Yves Bigot. *Magneto-optics in the Ultrafast Regime: Thermalization of Spin Populations in Ferromagnetic Films*. Phys. Rev. Lett. **89**, (2002) 17401.
- [Gus98] V. E. Gusev und O. B. Wright. *Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals*. Phys. Rev. B **57**, (1998) 2878.
- [Har74] B. N. Harmon und A. J. Freeman. *Spin-polarized energy-band structure, conduction-electron polarization, spin densities, and the neutron magnetic form factor of ferromagnetic gadolinium*. Phys. Rev. B **10**, (1974) 1979.

-
- [Has96] M. Hase, K. Mizoguchi, H. Harima, S. Nakashima, A. Tano, K. Sakai und M. Hanygo. Applied Physics Letters **69**, (1996) 2474.
- [Has00] M. Hase, K. Ishioka, M. Kitajima, K. Ushida und S. Hishita. Applied Physics Letters **76**, (2000) 1258.
- [Has02] Muneaki Hase, Masahiro Kitajima, Shin ichi Nakashima, und Kohji Mizoguchi. *Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation*. Phys. Rev. Lett. **88**, (2002) 067401.
- [Has03] M. Hase, M. Kitajima, A. M. Contantinescu und H. Petek. Nature **426**, (2003) 51.
- [Has05] Muneaki Hase, Kunie Ishioka, Jure Demsar, Kiminori Ushida und Masahiro Kitajima. *Ultrafast dynamics of coherent optical phonons and nonequilibrium electrons in transition metals*. Phys. Rev. B **71**, (2005) 184301.
- [Hel95] G. Held und D. Menzel. *Isotope effects in structure and kinetics of water adsorbates on Ru(001)*. Surf. Sci. **327**, (1995) 301.
- [Hen02] M. A. Henderson. *The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects revisited*. Surf. Sci. Rep. **46**, (2002) 1.
- [Her87] H. Hertz. *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichts auf die elektrische Entladung*. Ann. Phys. **31**, (1887) 983.
- [Her96] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl. *Ultrafast Electron Dynamics at Cu(111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation*. Phys. Rev. Lett. **76**, (1996) 535.
- [Her02] T. Hertel, R. Fasel und G. Moos. *Charge-carrier dynamics in single-wall carbon nanotube bundles: a time-domain study*. Appl. Phys. A **75**, (2002) 449.
- [Hes00a] Ch. Hess, M. Bonn, S. Funk und M. Wolf. *Hot-band excitation of CO chemisorbed on Ru(001) studied with broadband-IR sum-frequency generation*. Chem. Phys. Lett. **325**, (2000) 139.
- [Hes00b] Ch. Hess, S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, M. Wolf und G. Ertl. *Femtosecond dynamics of chemical reactions at surfaces*. Appl. Phys. A **71**, (2000) 477.
- [Hes00c] Ch. Hess, M. Wolf und M. Bonn. *Direct Observation of Vibrational Energy Delocalization on Surfaces: CO on Ru(001)*. Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 4341.
- [Hüf96] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1996.
- [Höf97] U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuß, U. Thormann, W. Wallauer und T. Fauster. *Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces*. Science **277**, (1997) 1480.

- [Hil87] R. W. Hill, S. J. Collocott, K. A. Gschneidner Jr. und F. A. Schmidt. *The heat capacity of high-purity gadolinium from 0.5 to 4 K and the effects of interstitial impurities*. J. Phys. F: Met. Phys. **17**, (1987) 1867.
- [Him81] F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann und D. E. Eastman. *Experimental energy-band dispersions and lifetimes for ruthenium*. Phys. Rev. B **23**, (1981) 2548.
- [Hof97] W. Hoffmann und C. Benndorf. *Investigations on the influence of substrate geometry of flat and stepped ruthenium surfaces Ru(0001) and Ru(1018) on the adsorption kinetics of H₂O and D₂O*. Surf. Sci. **377**, (1997) 681.
- [Hoh97a] J. Hohlfeld, E. Matthias, R. Knorren und K. H. Bennemann. *Nonequilibrium Magnetization Dynamics of Nickel*. Phys. Rev. Lett. **78**, (1997) 4861.
- [Hoh97b] J. Hohlfeld, G. Müller, S.-S. Wellershoff und E. Matthias. *Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness*. Appl. Phys. B **64**, (1997) 387.
- [Hoh98] Julius Hohlfeld. *Ultrafast Electron-, Lattice- and Spin-Dynamics in Metals*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1998).
- [Hoh00] J. Hohlfeld, S. S. Wellershoff, J. Gütde, U. Conrad, V. Jähnke und E. Matthias. *Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals*. Chem. Phys. **251**, (2000) 237.
- [Hot99] Arthur Hotzel. *Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [Hot05] Arthur Hotzel. Charged particle in two crossed light beams (in vacuum) (2005). Private Mitteilung.
- [Hu03] Wangyu Hu, Huiyu Deng, Xiaojian Yuan und Masahiro Fukumoto. *Point-defect properties in HCP rare earth metals with analytic modified embedded atom potentials*. Eur. Phys. J. B **34**, (2003) 429.
- [Iba02] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, 2002.
- [Jac89] P. Jacobsson und B. Sundqvist. *Thermal conductivity and electrical resistivity of gadolinium as functions of pressure and temperature*. Phys. Rev. B **40**, (1989) 9541.
- [Jel66] F. J. Jelinek, B. C. Gerstein, M. Griffel, R. E. Skochdopole und F. H. Spedding. *Re-Evaluation of Some Thermodynamic Properties of Gadolinium Metal*. Phys. Rev. **149**, (1966) 489.
- [Juh93] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suárez und W. E. Bron. *Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures*. Phys. Rev. B **48**, (1993) 15488.

-
- [Kag57] M. I. Kaganov, I. M. Lifschits und L. V. Tanatarov. *Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice*. Sov. Phys. JETP **4**, (1957) 173.
- [Kam02] T. Kampfrath, R. G. Ulbrich, F. Leuenberger, M. Münzenberg, B. Sass und W. Felsch. *Ultrafast magneto-optical response of iron thin films*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 104429.
- [Kan98] A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Yu. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma und T. Tiedtke. *Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses*. Phys. Rev. B **57**, (1998) 14698.
- [Kas56] T. Kasuya. *A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener's Model*. Prog. Theor. Phys. **16**, (1956) 45.
- [Kat86] K. Kato. *Second-harmonic generation to 2048 Å in β -Ba₂O₄*. IEEE Journal of Quantum Electronics **22**, (1986) 1013.
- [Kav84] M. Kaveh und N. Wisner. Adv. Phys. **33**, (1984) 257.
- [Kel91] U. Keller, G. W. t'Hooft, W. H. Knox und J. E. Cunningham. *Femtosecond pulses from a continuously self-starting passively mode-locked Ti:sapphire laser*. Opt. Lett. **16**, (1991) 1022.
- [Kev86] S. D. Kevan. *Direct measure of surface impurity scattering by angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B **33**, (1986) 4364.
- [Kin95] I. Kinoshita, A. Misu und T. Munataka. *Electronic excited state of NO adsorbed on Cu(111): A two-photon photoemission study*. J. Chem. Phys. **102**, (1995) 2970.
- [Kit96] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1996, 7. Aufl.
- [Kno97] Ernst Knoesel. *Ultrakurzzeit-Dynamik elektronischer Anregungen auf Metalloberflächen*. Dissertation, Freie Universität Berlin (1997).
- [Kno98] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf. *Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects*. Phys. Rev. B **57**, (1998) 12812.
- [Kno00] R. Knorren, K. H. Bennemann, R. Burgermeister und M. Aeschlimann. *Dynamics of excited electrons in copper and ferromagnetic transition metals: Theory and experiment*. Phys. Rev. B **61**, (2000) 9427.
- [Kno01] R. Knorren, G. Bouzerar und K. H. Bennemann. *Theory for transport and temperature effects on two-photon photoemission: Application to Cu*. Phys. Rev. B **63**, (2001) 125122.

- [Koe70] W. C. Koehler, H. R. Child, R. M. Nicklow, H. G. Smith, R. M. Moon und J. W. Cable. *Spin-wave dispersion relations in gadolinium*. Phys. Rev. Lett. **24**, (1970) 16.
- [Koo00] B. Koopmans, M. van Kampen, J. T. Kohlhepp und W. J. M. de Jonge. *Ultrafast Magneto-Optics in Nickel: Magnetism or Optics?* Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 844.
- [Koo03] B. Koopmans. Laser-Induced Magnetization Dynamics. In B. Hillebrands und K. Ounadjela (Hg.), *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures II*, Bd. 87 von *Topics Appl. Phys.* Springer, Berlin Heidelberg, 2003 253.
- [Kre98] T. J. Kreutz, T. Greber, P. Aebi und J. Osterwalder. *Temperature-dependent electronic structure of nickel metal*. Phys. Rev. B **58**, (1998) 1300.
- [Kru05] O. Krupin, G. Bihlmayer, K. Starke, S. Gorovikov, J. E. Prieto, K. Döbrich, S. Blügel und G. Kaindl. *Rashba effect at magnetic metal surfaces*. Phys. Rev. B **71**, (2005) 1R.
- [Kur02] Ph. Kurz, G. Bihlmayer und S. Blügel. *Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface*. J. Phys.: Condens. Matter **14**, (2002) 6353.
- [Kur04] Ph. Kurz, G. Bihlmayer und S. Blügel. Energy position of Gd(0001) surface as function of interlayer relaxation. Private Mitteilung (2004).
- [Kus71] S. S. Kushwaha und A. Kumar. *An electron gas model for the lattice dynamics of lanthanides*. J. Phys. C: Solid St. Phys. **4**, (1971) 1674.
- [Leg80] S. Legvold. *Ferromagnetic Materials*, Bd. 1. North Holland, Amsterdam, 1980.
- [Lei02] C. Lei, M. Bauer, K. Read, R. Tobey, Y. Liu, T. Popmintchev, M. M. Murnane und H. C. Kapteyn. *Hot-electron-driven charge transfer processes on O₂/Pt(111) surface probed by ultrafast extreme-ultraviolet pulses*. Phys. Rev. B **66**, (2002) 245420.
- [Li93] Dongqi Li, J. Zhang, P. A. Dowben und M. Onellion. *Altering the Gd(0001) surface electronic structure with hydrogen adsorption*. Phys. Rev. B **48**, (1993) 5612.
- [Li94] Dongqi Li, P. A. Dowben, J. E. Ortega und F. J. Himpsel. *Unoccupied surface electronic structure of Gd(0001)*. Phys. Rev. B **49**, (1994) 7734.
- [Lin75] P.-A. Lindgård, B. N. Harmon und A. J. Freeman. *Theoretical Magnon Dispersion Curves for Gd*. Phys. Rev. Lett. **35**, (1975) 383.
- [Lob01] Ahmed I. Lobad und Antoinette J. Taylor. *Coherent phonon generation mechanism in solids*. Phys. Rev. B **64**, (2001) 180301.

- [Lou83] R. Loudon. *Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, New York, 1983.
- [Lug94] A. V. Lugovsky, T. Usmanov und A. V. Zinoviev. *Laser-induced non-equilibrium phenomena on a metal surface*. J. Phys. D: Appl. Phys. **27**, (1994) 628.
- [Mad78] O. Madelung. *Solid State Theory*. Springer, 1978 S. 175.
- [Mah70a] G. D. Mahan. *Angular Dependence of Photoemission in Metals*. Phys. Rev. Lett. **24**, (1970) 1068.
- [Mah70b] G. D. Mahan. *Theory of Photoemission in Simple Metals*. Phys. Rev. **B2**, (1970) 4334.
- [Mai02] K. Maiti, M. C. Malagoli, A. Dallmeyer und C. Carbone. *Finite Temperature Magnetism in Gd: Evidence against a Stoner Behavior*. Phys. Rev. Lett. **88**, (2002) 167205.
- [Mat98] R. Matzdorf. *Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy - Some case studies on noble-metal surfaces*. Surf. Sci. Rep. **30**, (1998) 153.
- [Mat99] E. Matthias und F. Träger. *Nonlinear Optics at Interfaces*. Appl. Phys. B **68**, (1999) 287.
- [Mau81] D. Mauri und M. Landolt. *4f-5d Resonant Scattering in Spin-Polarized Photoemission*. Phys. Rev. Lett. **47**, (1981) 1322.
- [McD95] B. A. McDougall, T. Balasubramanian und E. Jensen. *Phonon contribution to the quasiparticle lifetimes in Cu measured by angle-resolved photoemission*. Phys. Rev. B **51**, (1995) 13891.
- [McM68] W. L. McMillan. *Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors*. Phys. Rev. **167**, (1968) 331.
- [Mei82] F. Meier, D. Pescia und M. Baumberger. *Experimental Evidence for Spin Depolarization in Photoemission*. Phys. Rev. Lett. **49**, (1982) 747.
- [Mel02] A. Melnikov, O. Krupin, U. Bovensiepen, K. Starke, M. Wolf und E. Matthias. *SHG on ferromagnetic Gd films: indication of surface-state effects*. Appl. Phys. B **74**, (2002) 723.
- [Mel03] A. Melnikov, I. Radu, U. Bovensiepen, O. Krupin, K. Starke, E. Matthias und M. Wolf. *Coherent Optical Phonons and Parametrically Coupled Magnons Induced by Femtosecond Laser Excitation of the Gd(0001) Surface*. Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 227403.
- [Mel04] A. Melnikov, U. Bovensiepen, I. Radu, O. Krupin, K. Starke, E. Matthias und M. Wolf. *Picosecond magnetization dynamics of the Gd(0001) surface*. J. Magn. Magn. Mater. **272**, (2004) 1001.

- [Mer02] M. Merschdorf, C. Kennerknecht, K. Willig und W. Pfeiffer. *Transient electron energy distribution in supported Ag nanoparticles*. New J. Phys. **4**, (2002) 95.
- [Moo02] Gunnar Moos. *Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).
- [Mou92] P. F. Moulton. *Tunable Solid-state Lasers*. Proceedings of the IEEE **80**, (1992) 348.
- [Mul92] G. A. Mulhollan, K. Garrison und J. L. Erskine. *Surface Magnetism of Gd(0001): Evidence of Ferromagnetic Coupling to Bulk*. Phys. Rev. Lett. **69**, (1992) 3240.
- [Nis97] H. Nishino, W. Yang, Z. Dohnálek, V. A. Ukraintsev, W. J. Choyoke und J. T. Yates Jr. *Silicon crystal mounting and thermocouple mounting designs*. J. Vac. Sci. Technol. A **15**, (1997) 182.
- [Nol79] W. Nolting. Phys. Stat. Sol. (b) **96**, (1979) 11.
- [Nol95] Wolfgang Nolting. *Viel-Teilchen-Theorie*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1995, 3. Aufl.
- [Ome00] Omega Engineering, Inc. *The Temperature Handbook*, 2. Aufl. (2000).
- [Pal85] Edward D. Palik (Hg.). *Handbook of optical Constants of Solids I*. Academic Press, London, 1985.
- [Pal91] Edward D. Palik (Hg.). *Handbook of optical Constants of Solids II*. Academic Press, London, 1991.
- [Pal98] Edward D. Palik (Hg.). *Handbook of optical Constants of Solids III*. Academic Press, San Diego, 1998.
- [Pan88] A. Pandian, S. V. Nagender Naidu und P. Rama Rao. J. Alloy. Phas. Diagr. **4**, (1988) 73.
- [Pau90] Oliver M. Paul. *Determination of energy-resolved inelastic mean free paths of electrons with spin-polarized secondary and Auger electron spectroscopy*. Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1990).
- [Ped02] K. Pedersen, Th. B. Kristensen, Th. G. Pedersen, Per Morgen, Zheshen Li und S. V. Hoffmann. *Optimum Cu buffer layer thickness for growth of metal overlayers on Si(111)*. Phys. Rev. B **66**, (2002) 153406.
- [Per00] A. Y. Perlov, S. V. Halilov und H. Eschrig. *Rare-earth magnetism and adiabatic magnon spectra*. Phys. Rev. B **61**, (2000) 4070.
- [Pet92] G. Petite, P. Agostini, R. Trainham, E. Mevel und P. Martin. *Origin of the high-energy electron emission from metals under laser irradiation*. Phys. Rev. B **45**, (1992) 12210.

- [Pet97] H. Petek und S. Ogawa. *Femtosecond Time-resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Dynamics in Metals*. Prog. Surf. Sci. **56**, (1997) 239.
- [Pet99] H. Petek, H. Nagano und S. Ogawa. *Hot-electron dynamics in copper revisited: The d-band effect*. Appl. Phys. B **68**, (1999) 369.
- [Pet01] H. Petek, H. Nagano, M. J. Weida und S. Ogawa. *Surface Femtochemistry: Frustrated Desorption of Alkali Atoms from Noble Metals*. J. Phys. Chem. **105**, (2001) 6767.
- [Pfe95] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius und W. Seelmann-Eggebert. Karlsruher Nuklidkarte. Techn. Ber., Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (1995).
- [Pin66] David Pines und Philippe Nozières. *The Theory of Quantum Liquids*, Bd. I. W. A. Benjamin, Inc., New, York, 1966.
- [Pri98] Gary A. Prinz. *Magnetoelectronics*. Science **282**, (1998) 1660.
- [Qui62] J. J. Quinn. *Range of Excited Electrons in Metals*. Phys. Rev. **126**, (1962) 1453.
- [Rao74] R. Ramji Rao und C. S. Menon. *Lattice dynamics, third order elastic constants and thermal expansion of gadolinium*. J. Phys. Chem. Solids **35**, (1974) 425.
- [Reh03] A. Rehbein, D. Wegner, G. Kaindl und A. Bauer. *Temperature dependence of lifetimes of Gd(0001) surface states*. Phys. Rev. B **67**, (2003) 033403.
- [Rei03] F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt und S. HÄÄ¼fner. *Electron-Phonon Coupling and its Evidence in the Photoemission Spectra of Lead*. Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 186406.
- [Ret02] B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek und G. Simon. *Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 214303.
- [Rex99] S. Rex, V. Eyert und W. Nolting. *Temperature-dependent quasiparticle band-structure of ferromagnetic gadolinium*. J. Magn. Magn. Mater. **192**, (1999) 529.
- [Rhi03] H.-S. Rhie, H. A. Dürr und W. Eberhardt. *Femtosecond Electron and Spin Dynamics in Ni/W(110) Films*. Phys. Rev. Lett. **90**, (2003) 247201.
- [Ric18] O. W. Richardson. *A mechanical effect accompanying magnetization*. Phys. Rev. **26**, (1918) 248.
- [Rif93] D. M. Riffe, X. Y. Wang, M. C. Downer, D. L. Fisher, T. Tajima, J. L. Erskine und R. M. More. *Femtosecond thermionic emission from metals in the space-charge-limited regime*. J. Opt. Soc. Am. B **10**, (1993) 1424.
- [Rit65] R. H. Ritchie und J. C. Ashley. *The interaction of hot electrons with a free electron gas*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **26**, (1965) 1689.

- [Roe75] L. W. Roeland, G. J. Cock, F. A. Muller, C. A. Moleman, K. A. M. Mc Ewen, R. C. Jordan und D. W. Jones. *Conduction electron polarization of gadolinium metal*. J. Phys. F **5**, (1975) L233.
- [Ros87] Giorgio Rossi. *d and f Metal Interface Formation on Silicon*. Surf. Sci. Rep. **7**, (1987) 1.
- [Rud54] M. A. Ruderman und C. Kittel. *Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*. Phys. Rev. **96**, (1954) 99.
- [Sch59] R. E. Schlier und H. E. Farnsworth. *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*. J. Chem. Phys. **30**, (1959) 917.
- [Sch79] Goerge Schmidt. *Physics of High Temperature Plasmas*. Academic Press, 1979, 2. Aufl.
- [Sch81] H. Schober und P. H. Dederichs. *Phonon States of Elements. Electron States and Fermi Surfaces of Alloys*, Bd. III/13a von Landolt Börnstein New Series. Springer, Berlin, 1981 S. 130.
- [Sch87] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto und G. L. Eesley. *Femtosecond Studies of Nonequilibrium Electronic Processes in Metals*. Phys. Rev. Lett. **58**, (1987) 1680.
- [Sch93] H. Schlichting und D. Menzel. *Techniques for attainment, control, and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum*. Rev. Sci. Instr. **64**, (1993) 2013.
- [Sch94] C. A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H. E. Elsayed-Ali und R. J. D. Miller. *Time-resolved two-photon photoemission from Cu(100): Energy dependence of electron relaxation*. Phys. Rev. B **50**, (1994) 8957.
- [Sch97] A. Scholl, L. Baumgarten, R. Jacquemin und W. Eberhardt. *Ultrafast Spin Dynamics of Ferromagnetic Thin Films Observed by fs Spin-Resolved Two-Photon Photoemission*. Phys. Rev. Lett. **79**, (1997) 5146.
- [Sch99] M. Schnürer, Z. Cheng, M. Hentschel, G. Tempa, P. Kálmán, T. Brabec und F. Krausz. *Absorption-Limited Generation of Coherent Ultrashort Soft-X-Ray Pulses*. Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 722.
- [Sch00] A. Schreyer, T. Schmitte, R. Siebrecht, P. Bödeker, H. Zabel, S. H. Lee, R. W. Erwin, C. F. Majkrzak, J. Kwo und M. Hong. *Neutron scattering on magnetic thin films: Pushing the limits*. Journal of Applied Physics **87**, (2000) 5443.
- [Sch03] W. Schattke und M. A. Van Hove (Hg.). *Solid-State Photoemission and Related Methods*. Wiley-VCH, 2003.
- [Sea79] M. P. Seah und W. A. Dench. *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids*. Surf. Interface Anal. **1**, (1979) 2.

- [See22] T. J. Seebeck. *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz*. Abhand. Deut. Akad. Wiss. (1822) 265.
- [Sei02a] A. P. Seitsonen. *Theoretical investigations into adsorption and co-adsorption on transition-metal surfaces as models to heterogeneous catalysis*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2002).
- [Sei02b] Ari Paavo Seitsonen. *Theoretical Investigations into Adsorption and Co-Adsorption on Transition-Metal Surfaces as Models for Heterogeneous Catalysis*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2002).
- [Sha99] J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer, Berlin, 1999, 2. Aufl.
- [She99] Y. R. Shen. *Surface contribution versus bulk contribution in surface nonlinear optical spectroscopy*. Appl. Phys. B **68**, (1999) 295.
- [Siw03] B.J. Siwick, J.R. Dwyer, R.E. Jordan und R.J.D. Miller. *An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron*. Science **302**, (2003) 1382.
- [Skr90] H. L. Skriver und I. Mertig. *Electron-phonon coupling in the rare-earth metals*. Phys. Rev. B **41**, (1990) 6553.
- [Sme96] V. S. Smentkowski und J. T. Yates Jr. *Universal calibration of W5%Re vs W26%Re (type-C) thermocouples in the temperature range 32–2588 K*. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, (1996) 260.
- [Smi93] N. V. Smith, P. Thiry und Y. Petroff. *Photoemission linewidths and quasiparticle lifetimes*. Phys. Rev. B **47**, (1993) 15476.
- [Son85] S. A. Sondhelm und R. C. Young. J. Phys. F: Met. Phys. **15**, (1985) L261.
- [Stö94] Horst Stöcker (Hg.). *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1994, 2. Aufl.
- [Stä04] Julia Stähler. *Korrelation zwischen Struktur und Elektronendynamik ultradünner Eisschichten auf Ru(001)*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2004).
- [Ste28] J. Q. Stewart. *The moment of momentum accompanying magnetic moment in iron and nickel*. Phys. Rev. **11**, (1928) 100.
- [Ste92] U. Stetter, M. Farle, K. Baberschke und W. G. Clark. Phys. Rev. B **45**, (1992) 503.
- [Ste02] T. E. Stevens, J. Kuhl und R. Merlin. *Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 144304.
- [Str85] D. Strickland und G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Opt. Commun. **56**, (1985) 219.

- [Str96] L. M. Struck, L. J. Richter, S. A. Buntin, R. R. Cavanagh und J. C. Stephenson. *Femtosecond Laser-Induced Desorption of CO from Cu(100): Comparison of Theory and Experiment*. Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 4576.
- [Sua95] C. Suarez, W. E. Bron und T. Juhasz. *Dynamics and Transport of Electronic Carriers in Thin Gold Films*. Phys. Rev. Lett. **75**, (1995) 4536.
- [Sun94] C.-K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen und J. G. Fujimoto. *Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold*. Phys. Rev. B **50**, (1994) 15337.
- [Tel86] W. Teliëps und E. Bauer. Phys. Chem. **90**, (1986) 197.
- [Thi87] P. A. Thiel und T. E. Madey. *The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects*. Surf. Sci. Rep. **7**, (1987) 211.
- [Tsa85] T.-W. E. Tsang, K. A. Gschneidner, Jr., F. A. Schmidt und D. K. Thome. *Low-temperature heat capacity of electrotransport-purified scandium, yttrium, gadolinium, and lutetium*. Phys. Rev. B **31**, (1985) 235.
- [Tur05] I. Turek, J. Kudrnovský, G. Bihlmayer und S. Blügel. *Ab initio theory of exchange interactions and the Curie temperature of bulk Gd*. J. Phys.: Condens. Matter .
- [Val99] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson und S. L. Hulbert. *Many-Body Effects in Angle-Resolved Photoemission: Quasiparticle Energy and Lifetime of a Mo(110) Surface State*. Phys. Rev. Lett. **83**, (1999) 2085.
- [Vat91] A. Vaterlaus, T. Beutler und F. Meier. *Spin-lattice relaxation time of ferromagnetic gadolinium determined with time-resolved spin-polarized photoemission*. Phys. Rev. Lett. **67**, (1991) 3314.
- [Vat92] A. Vaterlaus, T. Beutler, D. Guarisco, M. Lutz und F. Meier. *Spin-lattice relaxation in ferromagnets studied by time-resolved spin-polarized photoemission*. Phys. Rev. B **46**, (1992) 5280.
- [Vol03] R. Vollmer, M. Etzkorn, P. S. Anil Kumar, H. Ibach und J. Kirschner. *Spin-Polarized Electron Energy Loss Spectroscopy of High Energy, Large Wave Vector Spin Waves in Ultrathin fcc Co Films on Cu(001)*. Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 147201.
- [Von99] T. Vondrak und X.-Y. Zhu. *Two-Photon Photoemission Study of Heterogeneous Electron Transfer: C₆F₆ on Cu(111)*. J. Phys. Chem. B **103**, (1999) 3449.
- [Wea81] J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch und E. E. Koch (Hg.). *Physics Data - Optical Properties of Metals*. Fachinformationszentrum Karlsruhe, 1981.
- [Weg04] Daniel Wegner. *Rastertunnelspektroskopie an Lanthanidmetalloberflächen: korrelierte elektronische Struktur und Dynamik angeregter Zustände*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2004).

-
- [Wes95] E. Weschke und G. Kaindl. *4f- and surface electronic structure of lanthanide metals*. J. Electron Spectr. Rel. Phenom. **75**, (1995) 233.
- [Wes96] E. Weschke, C. Schüssler-Langeheine, R. Meier, A. V. Fedorov, K. Starke, F. Hübinger und G. Kaindl. *Temperature Dependence of the Exchange Splitting of the Surface State on Gd(0001): Evidence against Spin-Mixing Behaviour*. Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 3415.
- [Wes97] E. Weschke, C. Schüßler-Langeheine, R. Meier, A. V. Fedorov, K. Starke, F. Hübinger und G. Kaindl. *Evidence for Stoner-like behaviour of the surface state on Gd(0001)*. Surf. Sci. **377**, (1997) 487.
- [Wol98] M. Wolf und M. Aeschlimann. *Femtosekunden-Dynamik in Metallen - Das kurze Leben heißer Elektronen*. Phys. Bl. **54**, (1998) 145.
- [Wol99] M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic. *Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111)*. Phys. Rev. B **59**, (1999) 5926.
- [Wol01a] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger. *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science **294**, (2001) 1488.
- [Wol01b] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova und D. M. Treger. *Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future*. Science **294**, (2001) 1488.
- [Wu91] Ruqian Wu, Chun Li, A. J. Freeman und C. L. Fu. *Structural, electronic, and magnetic properties of rare-earth metal surfaces: hcp Gd(0001)*. Phys. Rev. B **44**, (1991) 9400.
- [Yan94] Y.-N. Yang und E. D. Williams. *High atom density in the “1 x 1” phase and origin of the metastable reconstructions on Si(111)*. Phys. Rev. Lett. **72**, (1994) 1862.
- [Yeh88] Pochi Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. John Wiley & Sons, 1988 86.
- [Yos57] Kei Yosida. *Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys*. Phys. Rev. **106**, (1957) 893.
- [Zei92] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus. *Theory for displacive excitation of coherent phonons*. Phys. Rev. B **45**, (1992) 768.
- [Zha98] Z. H. Zhang, S. Hasegawa und S. Ino. *Epitaxial growth of Cu onto Si(111) surfaces at low temperature*. Surf. Sci. **415**, (1998) 363.
- [Zha00] G. P. Zhang und W. Hübner. *Laser-Induced Ultrafast Demagnetization in Ferromagnetic Metals*. Phys. Rev. Lett. **85**, (2000) 3025.

- [Zha02] G. Zhang, W. Hübner, E. Beaurepaire und J.-Y. Bigot. Laser-Induced Ultrafast Demagnetization: Femtomagnetism, a New Frontier? In B. Hillebrands und K. Ounadjela (Hg.), *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures I*, Bd. 83 von *Topics Appl. Phys.* Springer, Berlin Heidelberg, 2002 245.
- [Zho02] Q. Zhong, C. Gahl und M. Wolf. *Two-photon photoemission spectroscopy of pyridine adsorbed on Cu(111)*. Surf. Sci. **496**, (2002) 21.

Eigene Publikationen

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl und M. Wolf. *Ultra-fast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)*. Appl. Phys. A **78**, (2004) 165.

M. Lisowski, P. A. Loukakos, U. Bovensiepen und M. Wolf. *Femtosecond dynamics and transport of optically excited electrons in epitaxial Cu films on Si(111)-7×7*. Appl. Phys. A **79**, (2004) 739.

M. Lisowski, P. A. Loukakos, A. Melnikov, I. Radu, L. Ungureanu, M. Wolf und U. Bovensiepen. *Femtosecond Electron and Spin Dynamics in Gd(0001) Studied by Time-Resolved Photoemission and Magneto-optics*. Phys. Rev. Lett. **95**, (2005) 137402.

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden die elementaren Streu- und Transportprozesse in dia- und ferromagnetischen Metallen mit zeitaufgelöster Photoemission (TR-PES) und 2-Photonen-Photoemission (2PPE) untersucht. Dabei wird durch Absorption eines Femtosekunden-Laserpulses (Pump) eine Nichtgleichgewichtsverteilung heißer Elektronen und Löcher präpariert, deren Relaxation durch mit einem zeitverzögerten Laserpuls (Probe) spektroskopiert wird.

Der Einfluss der Elektronen-Transports auf die Dynamik der Elektronenpopulation an der Oberfläche von Metallen wurde an epitaktischen Cu(111)/Si(111)-7×7-Filmen mit Dicken im Bereich 6 bis 44 nm und an einem Cu(111)-Einkristall untersucht. Im Energiebereich $0.2 \text{ eV} \leq E - E_F \leq 1.0 \text{ eV}$ wurden mit der Filmdicke abnehmende Relaxationszeiten der Elektronenpopulation beobachtet und als diffusiver Transport-Effekt interpretiert. Für $E - E_F > 0.4 \text{ eV}$ kann die Abnahme der Relaxationszeit durch einen zusätzlichen Relaxationskanal mit einer effektiven Transport-Relaxationszeit von $\tau_{tr} = (400 \pm 100) \text{ fs}$ beschrieben werden.

Die Dynamik der Energieumverteilung an Metalloberflächen nach einer intensiven optischen Anregung wurde an Ru(0001), 1 BL D₂O/Ru(0001) und an 50 nm dicken epitaktischen Gd(0001)/W(110)-Filmen direkt durch Analyse der Elektronen-Verteilungsfunktion untersucht. In Ru thermalisiert das Elektronengas innerhalb 400 fs. Eine Analyse der Energiedichte im Elektronensystem an der Oberfläche zeigt, dass in Ru die Anregungsenergie extrem gut dissipiert wird. Um dies zu beschreiben wurde ein erweitertes 2TM entwickelt, das nicht-thermische Elektronen und ballistischen Transport berücksichtigt. Eine Übereinstimmung mit dem Experiment lässt sich nur erzielen, wenn die e-ph-Kopplung der nicht-thermischen Elektronen auf 20% reduziert und eine ballistische Transportgeschwindigkeit von $v_b = 7 \cdot 10^5 \text{ m/s}$ verwendet wird. In Gd thermalisieren die Elektronen hingegen innerhalb 100 fs und eine Beschreibung mit dem 2TM ist ausreichend. Die e-ph-Kopplungskonstante von Gd wurde bestimmt zu $g_\infty = (2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$.

Die Dynamik der Magnetisierung eines Ferromagneten direkt nach einer intensiven optischen Anregung innerhalb der ersten Pikosekunde wurde mit TR-PES an 10 nm dicken Gd(0001)/W(110)-Filmen studiert. Während Messungen mit SHG [Mel03] zeigen, dass die Spin-Polarisation des Oberflächenzustands innerhalb von 100 fs um 60% einbricht, zeigen die TR-PES-Messungen dieser Arbeit, dass seine Austauschspaltung im Rahmen des Messgenauigkeit (100 meV) konstant bleibt. Für den Einbruch der Spin-Polarisation wird ein Elektron-Spin-Umklapp Streuprozess innerhalb von Spin-Mischungs-Zuständen verantwortlich gemacht. Der Drehimpuls wird dabei vermutlich durch Anregung des Magnonen-Systems abgeführt.

Die Anregung einer kohärenten Phonon-Magnon-Mode [Mel03] an der Gd(0001)-Oberfläche zeigt sich in TR-PES als Oszillation der Bindungsenergie des Oberflächenzustands mit einer Frequenz von 3.0 THz und einer Anfangsamplitude von 2.2 meV. Durch Vergleich mit Bandstrukturechnungen [Kur02, Kur04] konnte die anfängliche Auslenkung des Gitters (Kompression) und die Amplitude zu 1.1 pm abgeschätzt werden.

Danksagung

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne die Beteiligung vieler Kollegen und Freunde, denen ich an dieser Stelle danken möchte. Besonderer Dank geht an die fleißigen Korrekturleser dieser Arbeit: Uwe Bovensiepen, Tobias Kampfrath, Dietgard Mallwitz und Alexander Grujic.

Zuerst möchte ich **Martin Wolf** danken, für die Gelegenheit in seiner Arbeitsgruppe forschen zu dürfen. Diskussionen mit ihm haben immer wieder neue Sichtweisen auf die Dinge eröffnet und viele in dieser Arbeit präsentierte Ideen gehen auf ihn zurück. Sein Talent, Ressourcen aufzutreiben hat dazu geführt, dass seine Arbeitsgruppe so gut ausgestattet ist, wie nur selten eine – mit der Folge, dass man sich ganz auf die Wissenschaft konzentrieren kann. Sein Sinn für Ästhetik hat dafür gesorgt, dass der Arbeitsplatz ein Ort ist, den man gerne aufsucht. Die Bereitschaft, über die menschlichen Dinge im Forschungsbetrieb zu plaudern, machen ihn auch im small-talk zu einem interessanten Gesprächspartner.

Das Organisationstalent von **Uwe Bovensiepen** und sein immenser Arbeitseinsatz haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Begeisterung, auch über kleine Erfolge, waren eine große Motivation und seine stete Diskussionsbereitschaft eine große Hilfe. Ich möchte ihm daher für die hervorragende Betreuung danken.

Tobias Kampfrath alias „Super-Tobi“ gilt mein Dank für sein immerwährendes Interesse an meiner Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen, die sehr inspirierend waren und aus denen ich enorm viel gelernt habe. Sein beißender Humor gepaart mit Selbstironie hat mich gelehrt, die Dinge im Leben etwas gelassener zu sehen und ist mir mittlerweile unverzichtbar geworden. Tobias hat nicht nur einen untrüglichen Spürsinn für neue Physik, sondern auch für die verrücktesten Orte im Berliner Nachtleben. Die Geschichten, die er anschließend erzählen kann, sind entsprechend interessant.

Alexander Grujic ist nicht nur in Fragen der Optik ein kompetenter Ansprechpartner, sondern auch was die besten Bars, Restaurants und Clubs der Stadt angeht. Viele lustige Abende haben wir zusammen in selbigen verbracht und ich hoffe, es werden noch viele mehr. Sein Trost in Tagen der Verzweiflung bleibt unvergessen.

Die Unterstützung durch **Panos Loukakos** „The Destroyer“ im Labor wurde schnell unverzichtbar. Mit großem Einsatz und Elan hat er neuen Schwung in das Projekt gebracht und mir so manchen 16-Stunden Tag erspart. Sein südländischer Humor ist eine Bereicherung für die Labor-Atmosphäre.

Von **Luca Perfetti** habe ich viel über Photoemission gelernt. Sein quick&dirty-Ansatz Wissenschaft zu betreiben war sehr erfrischend, aber nichts geht über seine Bereitschaft, jeden Unsinn im Berliner Nachtleben mitzumachen.

Die Hilfsbereitschaft und Auskunftsfreudigkeit von **Cornelius Gahl** hat mir einen schnellen Start zu Beginn dieser Arbeit ermöglicht. Er hat fast den gesamten Laser aufgebaut und das meiste, was ich über Femtosekunden-Laser, 2PPE und IGOR weiß, habe ich von ihm gelernt. Seine Hinweise und kritischen Fragen haben mir auch so manchen Fehler erspart.

Gerne erinnere ich an die Zusammenarbeit mit **Julia Stähler** alias „Elektro-Girl“ im Labor zurück. Nie wurde so viel im Labor gelacht, wie in der Zeit mit Julia und Cornelius. Ich danke beiden für die Zusammenarbeit bei den $D_2O/Ru(0001)$ -Messungen.

Peter West gebührt der Dank für die Aufrechterhaltung der Computer-Infrastruktur. Sein prompte Hilfsbereitschaft war eine große Arbeitserleichterung, angesichts der Komplexität der heutigen Computer. Ganz besonders schätze ich seine tolerante Behandlung von Sonderwünschen.

Arthur Hotzel gebührt der Dank für viele Hinweise im Zusammenhang mit 2PPE. Die Aufklärung und Berechnung der durch die ponderomotive Kraft verursachten Oszillationen im Anhang D ist sein Verdienst.

Dietgard Mallwitz gilt mein Dank für die geduldige und verständnisvolle Betreuung in Verwaltungsangelegenheiten und für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Den Mitarbeitern vom Elektroniklabor, von der Feinwerktechnik, vom Tieftemperaturlabor, von der Bibliothek und Herrn Becker vom Zentralen Materiallabor danke ich für die gewissenhafte und in dringenden Fällen auch prompte Bearbeitung und die gute Zusammenarbeit. Herrn Prüfer danke ich für die hervorragende Betreuung der Studentenwerkstatt.

An schwierigen Tagen war es die Aussicht, diese wunderbaren Menschen zu treffen, die mich hat aus dem Bett springen und zur Arbeit eilen lassen.

Zu guter letzt möchte ich meinen Eltern danken, die mich durch Ermunterung und großzügige Unterstützung meinen Weg haben gehen lassen.

Martin Julius Lisowski
Iltisweg 16
68229 Mannheim
email: mlisowsk@gmx.net

Akademischer Lebenslauf

29.04.1973	Geboren in Oppeln, Oberschlesien
1980 – 84	Besuch der Pfingstberg-Grundschule in Mannheim Pfingstberg
1984 – 93	Besuch des Moll-Gymnasiums in Mannheim
1993 – 94	Wehr/Zivildienst
1994 – 2000	Studium der Physik an der Universität Heidelberg mit Abschluß als Diplom-Physiker
Seit 1.1.2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Prof. Wolf am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin