

# Kohärenz an Oberflächen

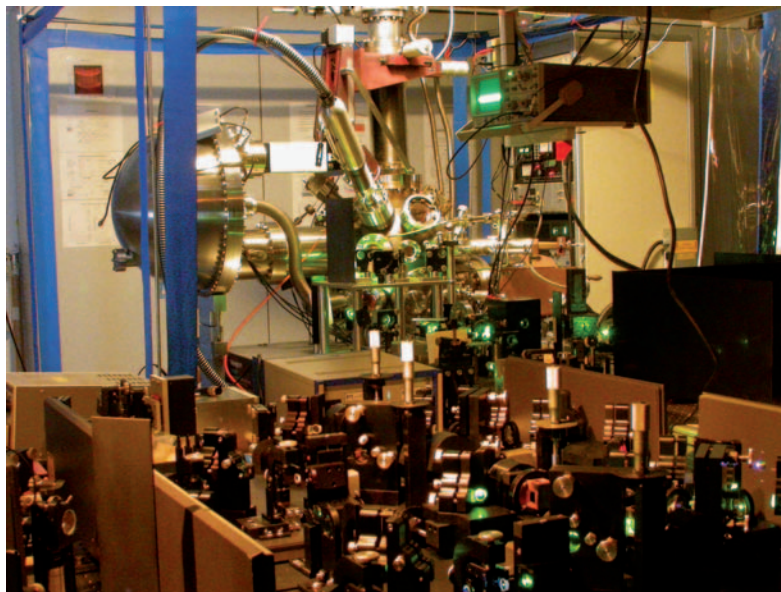
Die zeitaufgelöste Photoemission erlaubt es, schnelle kohärente Phänomene an Metalloberflächen zu untersuchen.

Jens Güdde und Ulrich Höfer

Metalle glänzen metallisch und sind gute elektrische Leiter – diese und andere Eigenschaften hängen unmittelbar mit Anregungen von Elektronen zusammen sowie der Frage, wie lange diese Anregungen existieren, bevor mikroskopische Streuprozesse ihnen ein Ende bereiten. Methoden der Ultrakurzzeitphysik liefern Einsicht in diese Streuprozesse. Sie erlauben es, Wellenpakete oder Stromimpulse an Metalloberflächen anzuregen und deren Zerfall zeitaufgelöst zu verfolgen.

**K**ohärente optische Phänomene an Metalloberflächen sind eigentlich etwas sehr Alltägliches. Bei einem metallischen Spiegel regt das elektrische Wechselfeld einer ebenen Lichtwelle die Elektronen nahe der Oberfläche zu erzwungenen Schwingungen an. Nur wenn alle Elektronen in fester Phasenbeziehung zum anregenden Feld schwingen, addieren sich die von ihnen abgestrahlten Teilwellen zusammen mit der einfallenden Welle phasenrichtig wieder zu einer ebenen Welle auf. Für dieses Phänomen der Lichtreflexion genügt es jedoch, dass die Elektronen dem Feld nur solange folgen, wie es auch vorhanden ist. Aus physikalischer Sicht besonders interessant ist die Frage, wie lange die anfangs aufgeprägte, feste Phasenbeziehung der Elektronen nach Abschalten des Feldes erhalten bleibt, bis sie durch Wechselwirkung mit der Umgebung zerstört wird. Aus einer zeitaufgelösten Beobachtung dieses und anderer kohärenter Phänomene lassen sich sehr detaillierte Informationen über genau diese mikroskopischen Wechselwirkungen gewinnen. Bei kohärenter Überlagerung quantenmechanischer Eigenzustände können außerdem Wellenpakete entstehen, deren räumliche und zeitliche Dynamik der von klassischen Teilchen entspricht. Derartige Experimente liefern uns ein besonders anschauliches und prägnantes Bild mikroskopischer Prozesse.

Festkörperphysiker untersuchen Effekte der elektronischen Kohärenz seit vielen Jahren intensiv, insbesondere in Halbleitern. Kohärente optische Spektroskopie-Methoden, wie Vierwellenmischen oder Echoexperimente, gehören zum Standardrepertoire für zeitaufgelöste Untersuchungen der Ladungsträgerdynamik in Halbleitern oder Halbleiter-Nanostrukturen [1]. Die Zeitskala, auf der die Phasenbeziehung verloren geht, reicht dabei von einigen Femtosekunden bei hoher Anregungsdichte bis zu Hunderten von Pikosekunden in Systemen mit starker Lokalisierung



[2]. Detaillierte Untersuchungen der Elektronendynamik an Oberflächen und Grenzflächen sind für ein vertieftes Verständnis einer Vielzahl von Elektronentransferprozessen in der Katalyse oder in modernen elektronischen Bauelementen von großem Interesse. Dennoch galt es in der Oberflächenphysik lange Zeit als wenig aussichtsreich, kohärente elektronische Prozesse zu untersuchen, da die starke Kopplung mit dem elektronischen System des Festkörpers die Lebensdauer elektronischer Anregungen an Oberflächen vielfach auf wenige Femtosekunden oder gar Attosekunden beschränkt [3].

Experimente mit elektronischen Wellenpaketen haben aber vor mehr als zehn Jahren bereits gezeigt,

Das Experiment zur zeit- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie umfasst u. a. mehrere Laser sowie den halbkugelförmigen Elektronendetektor.

## KOMPAKT

- Die Kohärenz elektronischer Anregungen an Metalloberflächen zerfällt aufgrund effizienter Streuprozesse auf einer ultrakurzen Zeitskala.
- Bildpotentialzustände sind ein ideales Modellsystem zum Studium der grundlegenden Eigenschaften der Elektronenstreuung an Metalloberflächen.
- Eine kohärente optische Anregung, kombiniert mit zeit- und winkelaufgelöster Photoemission, erlaubt es, elastische und inelastische Streuung mit Femtosekundenzeitauflösung zu beobachten und zu trennen.
- Mit Methoden der kohärenten Kontrolle lassen sich auf rein optischem Weg Stromimpulse an Oberflächen erzeugen, die kürzer als  $10^{-13}$  s sind.

Priv.-Doz. Dr. Jens Güdde und Prof. Dr. Ulrich Höfer, Fachbereich Physik und Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität, 32032 Marburg

dass die Kohärenz elektronischer Anregungen in bestimmten Fällen auch an Oberflächen auf einer Zeitskala von mehreren Pikosekunden erhalten bleibt [4]. Diese zunächst beschriebenen Experimente vor einer Metalloberfläche illustrieren besonders anschaulich eine der wesentlichen Eigenschaften dieser Oberflächenzustände, nämlich die starke Entkopplung vom Volumen. Der zweite Teil dieses Überblicks zeigt dann, wie eine kohärente optische Anregung völlig kontaktfrei einen gerichteten elektrischen Stromimpuls induzieren kann. Durch die Streuung an Defekten klingt dieser Strom auf einer Zeitskala von 10 fs ab. Die damit verbundene Umverteilung der Elektronen im Impulsraum lässt sich spektroskopisch direkt sichtbar machen [5].

### Wellenpakete zeitaufgelöst beobachten

Grundlage der hier vorgestellten Experimente ist die zeitaufgelöste Photoemission. Sie ist wie viele Methoden der Ultrakurzzeitphysik eine Pump-Abfrage-Technik. Im Gegensatz zu rein optischen Spektroskopie-Methoden erlaubt sie es aber, optisch angeregte Elektronen nahezu vollständig zu charakterisieren. Ein kurzer Laserimpuls regt dabei die Elektronen an,

seine Energie  $\hbar\omega_a$  reicht in der Regel aber nicht aus, sie ins Vakuum zu emittieren. Dies bewirkt vielmehr ein zweiter Laserimpuls der Energie  $\hbar\omega_b$ , welcher der Anregung mit variabler Verzögerungszeit  $\Delta t$  folgt. Man spricht deshalb von zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemission (2PPE) [6]. Aus der gemessenen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  sowie dem Emissionswinkel  $\theta$  des emittierten Elektrons lässt sich, ganz analog zur konventionellen Photoelektronenspektroskopie besetzter Zustände [7], für jede Verzögerungszeit die Bindungsenergie  $E_n$  und der Parallelimpuls  $\hbar k_{\parallel}$  der ursprünglich unbesetzten Zustände direkt bestimmen:

$$E_n = E_{\text{vac}} + E_{\text{kin}} - \hbar\omega_b \tag{1}$$

$$\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2 m_e E_{\text{kin}}} \sin\theta \tag{2}$$

Moderne hemisphärische Energieanalysatoren, wie der von uns verwendete Phoibos-150 der Firma Specs, erreichen eine Energieauflösung von wenigen Millielektronenvolt und erfassen durch bildgebende Detektion einen kontinuierlichen Energiebereich und in einer Richtung auch einen kontinuierlichen Winkelbereich gleichzeitig [8, 9].

Um die Elektronendynamik an Oberflächen zu untersuchen, sind Bildpotentialzustände aufgrund

### BILD-POTENTIALZUSTÄNDE

Die Existenz von Bildpotentialzuständen wurde Anfang der Siebzigerjahre zuerst auf flüssigem Helium nachgewiesen und 1978 von Echenique und Pendry [10] für Metalloberflächen vorhergesagt. Auf diesen stehen aufgrund der frei verschiebbaren Metallelektronen die elektrischen Feldlinien immer senkrecht auf der Oberfläche, und ein Elektron im Abstand  $z$  vor der Oberfläche erfährt eine attraktive Kraft  $F(z) = -e^2/4\pi\epsilon_0 4z^2$ , die identisch zu der ist, die von einer positiven Bildladung an der Position  $-z$  im Metallinneren herrührt. Das zugehörige klassische Bildpotential hat daher die Form (Abb.)

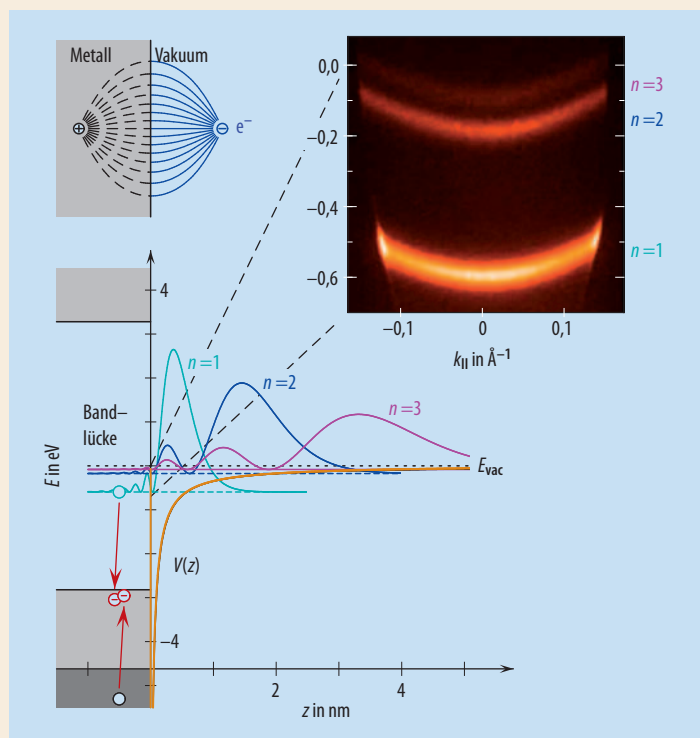
$$V(z) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4z^2} \tag{3}$$

Damit entspricht die eindimensionale Schrödinger-Gleichung für die Koordinate  $z$  eines Elektrons im Bildpotential exakt der radialen Schrödinger-Gleichung für ein wasserstoffähnliches Atom mit Kernladungszahl  $Z=1/4$ .

Die gebundenen Zustände im Bildpotential bilden eine Rydberg-Serie von wasserstoffähnlichen Zuständen mit Energien

$$E_n = -\frac{13,6 \text{ eV}}{16(n+a)^2}, n=1, 2, \dots \tag{4}$$

relativ zur Vakuumenergie  $E_{\text{vac}}$ . Dabei ist  $n$  die Hauptquantenzahl und  $a$  ein „Quantendefekt“, welcher die Abweichung vom klassischen Bildpotential im Innern des Metalls berücksichtigt. Die Wellenfunktionen der Zustände setzen sich zusammen aus Wasserstoff-Radialwellenfunktionen mit Bahndrehimpuls  $\ell=0$  im Vakuum ( $z>0$ ) und exponentiell gedämpften Bloch-Wellen im Metallinneren ( $z<0$ ). Parallel zur Oberfläche sind Elektronen in Bildpotentialzuständen nahezu frei beweglich und zei-

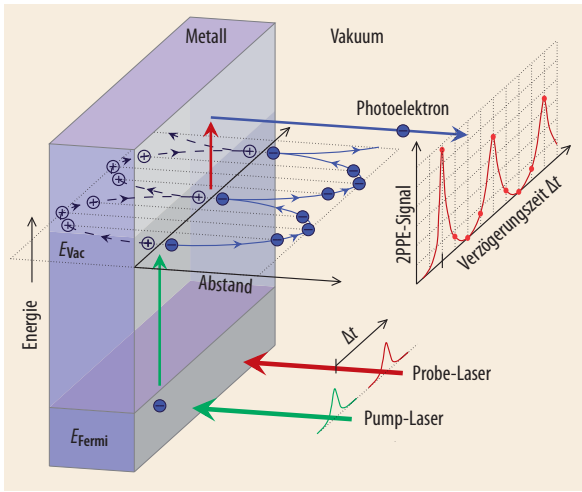


Elektrisches Feld und Energiediagramm eines Elektrons vor einer Cu(100)-Oberfläche. Der Potentialtopf (orange) aus Bildpotential und der auf die Oberfläche projizierten sp-Bandlücke führt zu einer Rydberg-Serie H-ähnlicher Zustände, die durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren nahe der Oberfläche wieder in das Metall zerfallen können. Diese Zustände zeigen eine parabolische Dispersion parallel zur Oberfläche.

gen daher eine parabolische Dispersion parallel zur Oberfläche mit einer effektiven Masse nahe der freien Elektronenmasse.

In Bildpotentialzustände angeregte Elektronen zerfallen durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren im oberflächennahen Bereich des Metalls mit Lebensdauern von typisch einigen zehn Femtosekunden für den am stärksten gebundenen Zustand ( $n=1$ ). Die-

ser Vielteilchenmechanismus ist inzwischen für die Oberflächen einfacher Metalle wie Cu(100) im Detail verstanden und lässt sich theoretisch genau behandeln [11]. Näherungsweise ist die Lebensdauer umgekehrt proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Oberfläche und skaliert mit  $n^3$  [4].



**Abb. 1** In einem klassischen Bild „hüpft“ das vom Pump-Laser (grün) in das Vakuum emittierte Elektron vor der Metalloberfläche auf und ab. Der Probe-Laser (rot) kann das Elektron nur dann effizient als Photoelektron emittieren, wenn es sich in der Nähe der Oberfläche befindet.

ihrer einfachen und wohlverstandenen Eigenschaften ein nahezu ideales Modellsystem (**Infokasten**) [11]. Diese wasserstoffartigen und normalerweise unbesetzten elektronischen Zustände existieren im Prinzip an jeder Oberfläche aufgrund der elektrischen Bildkraft, die ein Elektron vor der Oberfläche durch dielektrische Polarisation des Materials hervorruft. Klassisch wird ein Elektron, das mit einer gewissen kinetischen Energie von einer Metalloberfläche emittiert wird, deshalb infolge seiner eigenen Bildkraft abgebremst. Falls seine Anfangsenergie nicht ausreicht, aus dem Bildpotential zu entweichen, kehrt es um und wird bei bestimmten Metalloberflächen mit hoher Wahrscheinlichkeit reflektiert (**Abb. 1**). Die Reflexion selbst ist ein wellenmechanischer Effekt und rührt daher, dass es in periodischen Festkörpern Energielücken für elektronische Zustände gibt.

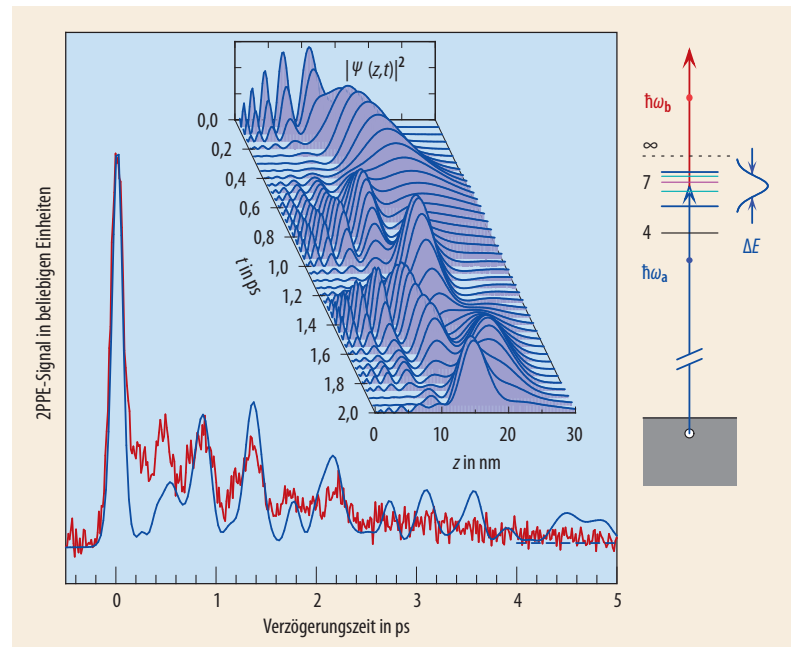
**Abb. 2** zeigt das experimentelle Resultat, das diese klassische Vorstellung der Elektronenbewegung an einer Metalloberfläche im Wesentlichen bestätigt. Die Bildpotentialzustände bilden eine Rydberg-Serie aus, die gegen das Vakuumniveau konvergiert. Mit wachsender Hauptquantenzahl wird der Energieabstand der quantenmechanischen Eigenzustände immer geringer. Bei einer gegebenen Bandbreite eines Laserimpulses ist es somit möglich, eine kohärente Überlagerung mehrerer Bildpotentialzustände zu erzeugen. Das erzeugte Wellenpaket hat zunächst eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Oberfläche (Inset **Abb. 2**). Nach etwa 400 fs ist sie an der Oberfläche nahezu Null, und das Wellenpaket beschreibt ein Elektron, das etwa 20 nm vor der Oberfläche lokalisiert ist. Anschließend bewegt es sich wieder auf die Oberfläche zu und oszilliert mehrmals hin und her. Sichtbar wird diese quasi-klassische Elektronenbewegung im 2PPE-Experiment deshalb, weil der Abfrageimpuls  $\hbar\omega_b$  das angeregte Elektron nur dann effizient emittieren kann, wenn es sich gerade in der Nähe der Oberfläche aufhält. Nur dort kann der steile Potentialgradient des Bildpotenti-

als den für die Photoemission notwendigen Impuls zur Verfügung stellen.

### Dephasieren von Quantenschwebungen

Die vergleichsweise lange Zeitspanne von einigen Pikosekunden, über die sich die Wellenpaketbewegung im Experiment beobachten lässt, zeigt zum einen, dass der Überlapp der Bildpotentialzustände mit den elektronischen Zuständen des Metalls sehr gering ist. Anderenfalls würden sie durch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren sehr schnell ins Metallvolumen zerfallen (Prozess A in **Abb. 3**). Sie zeigt aber auch, dass die Probenoberfläche im vorliegenden Fall relativ frei von Defekten ist. Defekte wie Adatome oder Stufen an der Oberfläche führen überwiegend zu rein elastischer Streuung (Prozess B in **Abb. 3**). Die Elektronen verbleiben dadurch im angeregten Band und werden lediglich im Impulsraum umverteilt. Jeder Streuprozess verändert aber die ursprüngliche Phasenbeziehung der beteiligten Zustände. Der mit einer elastischen Streuung verknüpfte Impulsübertrag führt somit zu einer Dephasierung einer kohärenten Anregung.

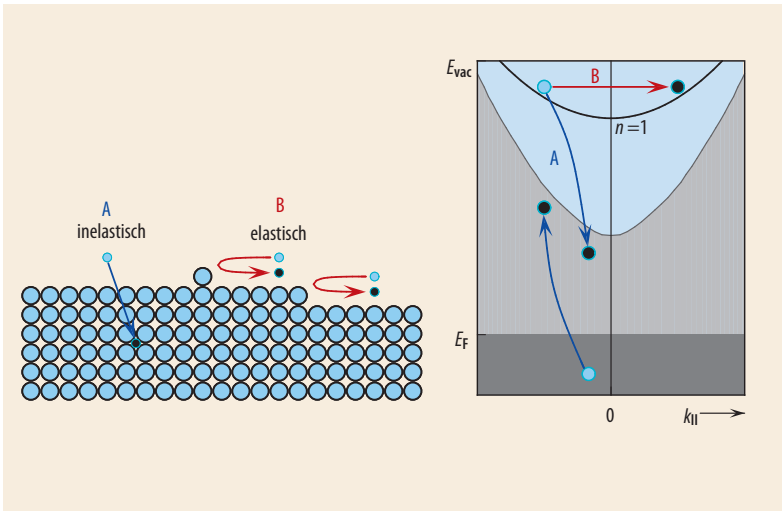
Experimente mit adsorbiertem CO, mit Stufen und mit Cu-Adatomen haben gezeigt, dass schon kleine Konzentrationen solcher Streuzentren auf einer Cu(100)-Oberfläche die Kohärenzzeiten drastisch reduzieren und damit zu einem schnellen Abfall der Amplituden der Quantenschwebungen des 2PPE-Signals führen [12]. Die Spektroskopie dieser Quantenschwe-



**Abb. 2** Aufgrund seiner Breite  $\Delta E$  regt ein Laserimpuls ein kohärentes Wellenpaket aus Bildpotentialzuständen einer Cu(100)-Oberfläche mit der mittleren Hauptquantenzahl  $\bar{n}=7$  an (Anregungsschema rechts). Eine Modellierung des Wellenpakets aus skalierten Wasserstoff-Radialwellenfunktionen (Inset) zeigt, dass das Paket vor der Oberfläche oszilliert.

liert. Entsprechend oszilliert auch die berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $|\Psi(z=0,t)|^2$  an der Metalloberfläche (blau). Das 2PPE-Signal als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Abfrageimpuls (rot) steigt immer dann an, wenn sich das Wellenpaket der Oberfläche nähert (z. B. bei 0,8 ps, 1,4 ps, 2,2 ps, ...). (aus [4])





**Abb. 3** Mögliche inelastische (A) und elastische (B) Streuprozesse für Elektronen in Bildpotentialzuständen (links) und ihre Auswirkung auf die Besetzung in einem auf die Oberfläche projizierten elektronischen Bandschema (rechts). Dabei ist  $k_{\parallel}$  der Wellenvektor bzw.  $\hbar k_{\parallel}$  der

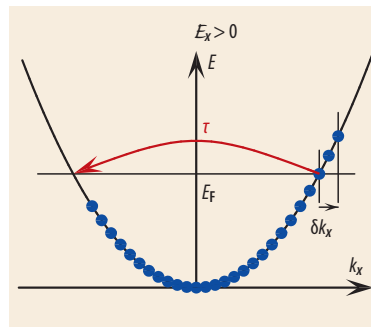
Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche. Die Kontinua der besetzten und unbesetzten projizierten Volumenbänder sind dunkel- bzw. hellgrau gefüllt dargestellt.

bungen erlaubt es damit, experimentell klar zwischen den elastischen und inelastischen Streuprozessen zu unterscheiden. Mit letzteren geht eine generelle Abnahme des 2PPE-Signals als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls einher, erstere führen zu einer zusätzlichen Dephasierung der Quantenschwebungen, also zu einer schnelleren Abnahme der Oszillationen des Signals (**Abb. 4**). In der energieaufgelösten Spektroskopie tragen dagegen elastische und inelastische Prozesse gleichermaßen zur Linienbreite bei.

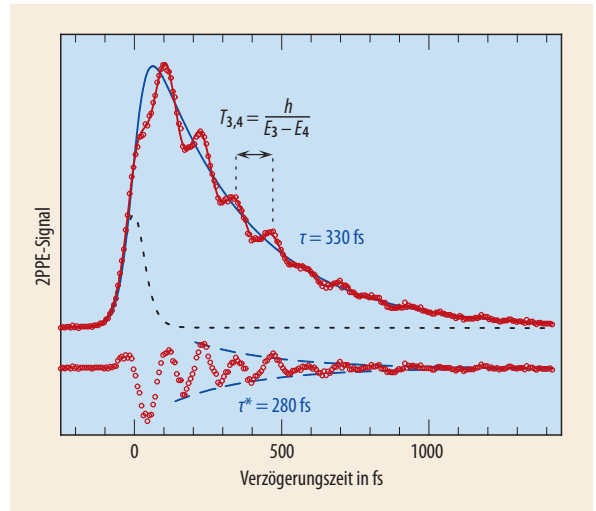
Noch detailliertere Information über elastische Streuprozesse, als man sie mit der Spektroskopie von Quantenschwebungen gewinnen kann, erlaubt die direkte Beobachtung im Impulsraum mit der Photoelektronenspektroskopie. Ein entsprechendes Experiment wird im Folgenden vorgestellt. Es ist direkt mit unserer Vorstellungen über die mikroskopische Ursache des elektrischen Widerstands in Festkörpern verknüpft.

### Ultrakurze Stromimpulse

Die Festkörperphysik beschreibt die Erzeugung elektrischer Ströme in einem Metall durch langsam variierende elektrische Felder üblicherweise in einem halbklassischen Bild. In einem Bandschema ist dabei das bis zur Fermi-Energie  $E_F$  gefüllte Leitungsband für nahezu freie Elektronen in einer Raumrichtung durch ein parabolisches Band repräsentiert (**Abb. 5**). Dieses Bild ähnelt damit sehr der Situation angeregter Elektronen in einem Bildpotentialzustand, die sich parallel zur Ober-



**Abb. 5** Ein konstantes elektrisches Feld  $E_x$  führt zu einem Besetzungsunterschied im Impulsraum und damit zur Ausbildung eines elektrischen Stromes in einem Metall.



**Abb. 4** Quantenschwebungen im 2PPE-Signal bei der Anregung der Bildpotentialzustände mit  $n=3$  und  $4$  auf einer gut präparierten, sauberen Cu(100)-Oberfläche. Die quasielastische Streuung der Elektronen an Stufen und Defekten mit einer Konzentration von weniger als 1% einer Monolage führt dazu, dass die Einhüllende des oszillatorischen Anteils schneller abfällt (Zeitkonstante  $\tau^*$ ) als das mittlere 2PPE-Signal ( $\tau$ ). (aus [12])

fläche ebenfalls wie nahezu freie Elektronen verhalten (vgl. **Infokasten**). Ein in negativer  $x$ -Richtung angelegtes elektrisches Feld  $E_x$  beschleunigt die Elektronen in diesem Feld. In Abwesenheit von Streuprozessen würden durch diese Intra-Band-Beschleunigung  $\hbar \dot{k}_x = e E_x$  in kurzer Zeit alle Elektronen in die Richtung  $+k_x$  verschoben. Infolge von Stößen der Elektronen mit Gitterschwingungen (Phononen), Defekten und Verunreinigungen stellt sich allerdings schnell ein Gleichgewicht zwischen Beschleunigung und Rückstreuung ein, das zu einem Besetzungsunterschied innerhalb einer Breite  $\delta k_x = e E_x \tau / \hbar$  führt, wobei  $\tau$  die mittlere Streuzeit der Elektronen ist.

Die bekannte Drude-Formel  $\sigma = e^2 n_e \tau / m_e$ , welche die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  mit der Streuzeit und der Dichte  $n_e$  der Elektronen verknüpft, erlaubt es, diese Streuzeit  $\tau$  für Metalle abzuschätzen. Für Kupfer bei Raumtemperatur ergibt sich beispielsweise eine Streuzeit von  $\tau = 27$  fs. Damit wird deutlich, dass sich mit üblichen Leitfähigkeitsmessungen kaum Aussagen über die Dynamik solcher mikroskopischer Streu-

prozesse machen lassen, da sich Stromimpulse, die kürzer als einige zehn Pikosekunden sind, auf rein elektronischem Weg weder erzeugen noch nachweisen lassen. Mit einem neuartigen experimentellen Ansatz [5], der Methoden der kohärente Kontrolle mit der zeit- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie verknüpft, ist es allerdings möglich, diese Einschränkung zu überwinden und sowohl extrem kurze Stromimpulse zu erzeugen als auch deren Zerfall mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu untersuchen (**Abb. 6**).

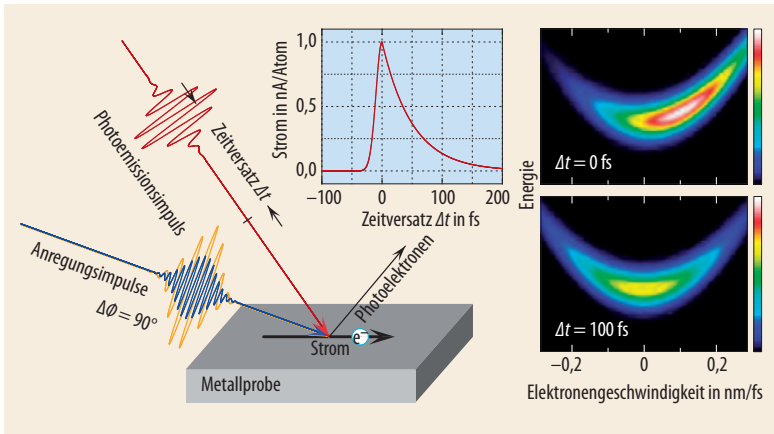


Abb. 6 Zur zeitaufgelösten Beobachtung ultrakurzer Stromimpulse werden diese zunächst durch eine kohärente Zweifarbenanregung mit phasenstarrten Laserimpulsen erzeugt. Anschließend photoemittiert ein dritter, zeitverzögerter Laserimpuls die angeregten Elektronen, deren Impuls- bzw. Geschwindigkeitsverteilung gemessen wird. Die Stromstärke, die sich aus der Asymmetrie der Verteilung ergibt, ist zunächst groß ( $\Delta t = 0$ ), fällt dann aber schnell ab ( $\Delta t = 100$  fs).

Die Ströme werden rein optisch generiert, indem ein zunächst unbesetztes Band asymmetrisch im Impulsraum populiert wird. Dazu regen zwei zueinander phasenstarre, ultrakurze Laserimpulse mit den Zentralfrequenzen  $\omega_a$  und  $\omega_a/2$  Elektronen von einem besetzten in einen unbesetzten Zustand an, im vorliegenden Fall vom Leitungsband des Metalls in den ersten Bildpotentialzustand (Abb. 7a). Die quantenmechanische Interferenz der zwei Anregungspfade (d. h. des Ein- und des Zweiphotonenübergangs) macht es möglich, die Anregungswahrscheinlichkeit im  $k$ -Raum zu kontrollieren. Auf diese Weise lassen sich mit der relativen Phasenlage der beiden Laserfelder  $\Delta\Phi = \Phi(\omega_a) - 2\Phi(\omega_a/2)$  sowohl die Richtung als auch die Stärke des induzierten elektrischen Stroms einstellen. Das Anregungsschema ist eine Variante des Brumer-Shapiro-Schemas der kohärenten Kontrolle, das es unter anderem auch erlaubt, chemische Reaktionen zu steuern [13]. Es wurde zuerst für die optische Erzeugung elektrischer Ströme im Volumen von GaAs eingesetzt, wobei der makroskopische Strom einfach über den Spannungsabfall an der Probe ohne Zeitauflösung nachgewiesen wurde [14].

Die Kombination dieses Erzeugungsschemas für ultrakurze Stromimpulse mit der Photoemission, ausgelöst durch einen dritten Laserimpuls, ermöglicht nicht nur, den Strom mit einer hohen Zeitauflösung

nachzuweisen. Da die winkelaufgelösten Photoelektronenspektren direkt die Impulsverteilung der angeregten Elektronen wiedergeben, lässt sich der individuelle Beitrag der angeregten Elektronen zum Stromfluss direkt visualisieren und als Funktion der Zeit verfolgen. Abb. 7b zeigt eine gemessene Energie- und Impulsverteilung von Elektronen, die durch die kohärente Zweifarbenanregung in den  $n=1$ -Bildpotentialzustand für eine bestimmte relative Phase  $\Delta\Phi$  erzeugt wurde. Die parabolische Form der Verteilung spiegelt die nahezu freie Beweglichkeit der angeregten Elektronen parallel zu Oberfläche wider. Sie ist für positive Impulse leicht erhöht, was einem elektrischen Strom der angeregten Elektronen in dieser Richtung entspricht. Für jeden Parallelimpuls zeigt die Photoemissionsintensität eine sinusförmige Abhängigkeit von  $\Delta\Phi$ , die für entgegengesetzte Elektronenimpulse  $\pm \hbar k_{||}$  phasenverschoben ist. Die normierte Differenz dieser Intensitäten  $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$  gibt den relativen Elektronenüberschuss bzw. das -defizit für diesen Parallelimpuls an. Der Anteil angeregter Elektronen, die zum Stromfluss beitragen, beträgt hier bis zu 5%. Sie bewegen sich mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung von 0,1 nm/fs parallel zur Oberfläche. Die elektrische Stromdichte beträgt etwa 1 nA pro Oberflächenatom [5].

Die kohärente Kontrolle der gesamten Impulsverteilung der Elektronen ist besonders klar zu sehen, wenn

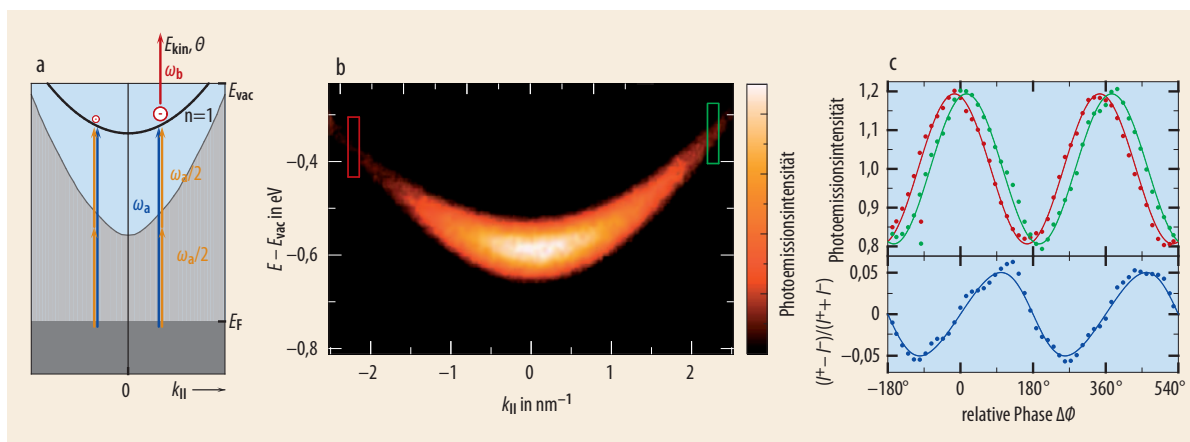
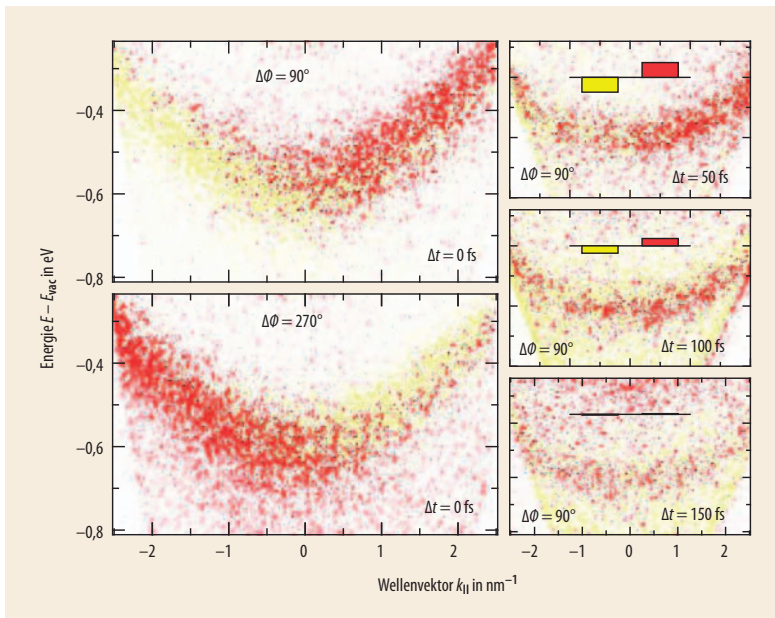


Abb. 7 Anregungsschema (a) und Energie- und impulsaufgelöste Messung der Photoemissionsintensität für eine kohärente Zweifarbenanregung in den ersten Bildpotentialzustand ( $n=1$ ) an einer

Cu(100)-Oberfläche (b). Die Intensität oszilliert periodisch, aber für entgegengesetzte Wellenvektoren  $k_{||} = \pm 2,24 \text{ nm}^{-1}$  (grün bzw. rot) phasenverschoben, als Funktion der relativen Phase  $\Delta\Phi$  zwi-

schen den Anregungsimpulsen (c). Die Asymmetrie  $(I^+ - I^-)/(I^+ + I^-)$  und damit die Stromstärke parallel zur Oberfläche lässt sich daher durch  $\Delta\Phi$  kontrollieren. (nach [5])



**Abb. 8** Photoemissionsspektren für eine Phasendifferenz von  $\Delta\Phi=90^\circ$  und  $270^\circ$  der Anregungsimpulse sowie für verschiedene Zeitverzögerungen  $\Delta t$  des Abfrageimpulses nach Subtraktion eines phasengemittelten Spektrums. Rot ent-spricht einer Erhöhung, gelb einer Reduktion der Photoemissionsintensität. Für  $\Delta t=150$  fs ist die Asymmetrie der Besetzung, welche auch durch die roten und gelben Balken illustriert wird, fast vollständig ausgeglichen. (nach [5])

man die Differenz zwischen einer Energie- und Impulsverteilung bei fester Phasenverschiebung und einer phasengemittelten Verteilung aufträgt (Abb. 8, links). Für  $\Delta\Phi=90^\circ$  fließt der Strom nach rechts, für  $\Delta\Phi=270^\circ$  nach links. Durch die Zeitverzögerung des dritten Laserimpulses zur Photoemission ist es nun möglich, die Umverteilung der Elektronen im angeregten Band und damit den Zerfall des Stromes nach der Anregung auf einer Femtosekundenzeitskala direkt zu beobachten (Abb. 8, rechts). Wie in Abb. 5 oben illustriert, führt die elastische Streuung an Defekten zu einer Abnahme der Asymmetrie der Besetzung. Das Experiment zeigt, dass diese Abnahme sehr schnell vonstattengeht. Bei einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 150$  fs ist die Besetzung wieder nahezu vollständig symmetrisch. Zu dieser Zeit beträgt die totale Anregungsdichte immer noch etwa 10 % des ursprünglichen Wertes. Die Umverteilung im Band durch elastische Streuung ist also im vorliegenden Fall noch effizienter als die inelastische Streuung durch Elektron-Lochpaar-Erzeugung aus dem Band heraus.

Wie die Messdaten aus Abb. 8 zeigen, kommt das hier beschriebene Experiment mit ultrakurzen Stromimpulsen in der Tat dem Bild sehr nahe, das wir in der Festkörperphysik über die mikroskopischen Mechanismen des Ladungsträgertransports im  $k$ -Raum haben. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den hier untersuchten Oberflächenströmen und dem Strom im Inneren eines Metalls besteht allerdings darin, dass dort wegen des Pauli-Prinzips nur ein kleiner Teil der Elektronen in der Nähe der Fermi-Energie den elektrischen Strom trägt und an Photonen oder Defekten gestreut werden kann. Die Besetzung der Bildpotentialzustände infolge der optischen Anregung ist dagegen vergleichs-

weise gering ( $n_e < 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ). Der Fermionencharakter der Elektronen kommt deshalb nicht zum Tragen. Elektronen mit beliebigen  $k_{||}$ -Werten können so zum Strom beitragen, und nur die Impuls- und Energieerhaltung, aber nicht das Pauli-Prinzip schränken die quasielastische Streuung ein.

### Ausblick

Die hier vorgestellten Beispiele für kohärente elektronische Phänomene an Oberflächen betrafen alle Bildpotentialzustände an Oberflächen von Edelmetallen. Die Physik dieser Zustände ist besonders transparent und lässt sich auch theoretisch auf hohem Niveau behandeln [11]. Es gibt mittlerweile aber auch Beispiele für die Untersuchung der kohärenten Dynamik kollektiver elektronischer Anregungen an Metalloberflächen [15, 16, 17]. Durch die Kombination von 2PPE und Photoemissionsmikroskopie (PEEM) lassen sich in solchen Experimenten hohe Zeitauflösung mit hoher Ortsauflösung verbinden [16, 17].

Für viele technologische Anwendungen sind andere Oberflächen und Grenzflächen, insbesondere solche von organischen und anorganischen Halbleitern, von Interesse. Auch in dieser Richtung sind in letzter Zeit große Fortschritte bei der kohärenten Spektroskopie zu verzeichnen. So gelang es, das bekannte Vierwellenmischen durch die Kombination mit der optischen Frequenzverdopplung (SHG) zu einer grenzflächen-spezifischen kohärenten Spektroskopie, dem zeitaufgelösten Fünfwellenmischen, weiter zu entwickeln [18].

Auch die hier vorgestellten Untersuchungen ultrakurzer Stromimpulse lassen sich sicherlich auf Halbleiteroberflächen übertragen. Dort sind nicht nur die Lebensdauern für den inelastischen Zerfall, sondern auch die für elastische Stöße in der Regel deutlich länger als an Metalloberflächen. Schließlich soll noch darauf hingewiesen werden, dass niederenergetische Elektronen Festkörper typischerweise aus Tiefen von einigen zehn Atomlagen verlassen können. Die Zweiphotonenphotoemission eignet sich deshalb grundsätzlich auch für die detaillierte Untersuchung der Elektronendynamik an der Grenzfläche zwischen zwei Festkörpern [19, 20]. Dies eröffnet künftig sicherlich ein großes weiteres Potenzial für die Untersuchungen der kohärenten wie der inkohärenten Elektronendynamik.

### Danksagung

Die hier vorgestellten Experimente wären nicht möglich gewesen ohne die engagierte Beteiligung mehrerer exzellenter Studenten und Mitarbeiter. Dank gebührt insbesondere Marcus Rohleder für seinen Beitrag zu den kohärent kontrollierten Oberflächenströmen. Die Untersuchungen der Quantenschwebungen waren das Ergebnis einer überaus fruchtbaren Zusammenarbeit mit Thomas Fauster und Martin Weinelt. Unsere Theoriekollegen Torsten Meier und Stephan Koch haben entscheidend zu unserem Verständnis der optischen Stromerzeugung an Oberflächen beigetragen.

## Literatur

- [1] *J. Shah*, *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*, 2. Auflage, Springer, Berlin (1999)
- [2] *S. W. Koch et al.*, *Appl. Phys. A* **71**, 511 (2000)
- [3] *A. Föhlisch et al.*, *Nature* **436**, 373 (2005)
- [4] *U. Höfer et al.*, *Science* **277**, 1480 (1997)
- [5] *J. Güdde et al.*, *Science* **318**, 1287 (2007)
- [6] *M. Wolf und M. Aeschlimann*, *Phys. Blätter*, Februar 1998, S. 145
- [7] *F. Reinert und S. Hüfner*, *Physik Journal*, September 2002, S. 43
- [8] *J. H. Dil et al.*, *Physik Journal*, März 2006, S. 84
- [9] *M. Rohleder et al.*, *New J. Phys.* **7**, 103 (2005)
- [10] *P. M. Echenique und J. B. Pendry*, *Journal of Physics C* **11**, 2065 (1978)
- [11] *P. M. Echenique et al.*, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004)
- [12] *T. Fauster, M. Weinelt und U. Höfer*, *Prog. Surf. Sci.* **82**, 224 (2007)
- [13] *H. Rabitz et al.*, *Science* **288**, 824 (2000); *T. Brixner und G. Gerber*, *Phys. Blätter*, April 2001, S. 35; *O. Kühn und L. Wöste* (Hrsg.), *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*, Springer, Berlin (2007)
- [14] *A. Haché et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 306 (1997)
- [15] *U. Bovensiepen*, *J. Phys.* **19**, 083201 (2007)
- [16] *A. Kubo, N. Pontius und H. Petek*, *Nano Letters* **7**, 470 (2007); siehe auch das Video der „Supporting Information“ zur Online-Ausgabe.
- [17] *M. Aeschlimann et al.*, *Nature* **446**, 301 (2007)
- [18] *C. Voelkmann et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 127405 (2004)
- [19] *M. Rohleder et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 017401 (2005)
- [20] *C. H. Schwalb et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146801 (2008)

## DIE AUTOREN

**Jens Güdde** (FV Oberflächenphysik) hat in Berlin Physik studiert und 1995 an der FU Berlin mit einem Thema zur hochauflösenden Laserspektroskopie an Rydberg-Atomen promoviert. Danach wandte er sich der Ultrakurzzeitspektroskopie zu und ging nach Aufenthalt am Max-Born-Institut und der FU Berlin im Jahr 2000 an die Universität Marburg, wo er sich 2006 habilitierte. Nach der zwischenzeitlichen Übernahme einer Vertretungsprofessur ist er nun als Akademischer Rat in Marburg tätig. Neben der zeit-aufgelösten Photoemission beschäftigt er sich mit nicht-linearer Optik und elektronisch induzierter Diffusion an Oberflächen sowie der Modernisierung der Vorlesungssammlung.



**Ulrich Höfer** (FV Oberflächenphysik) hat an der TU München Physik studiert und dort im Jahr 1989 promoviert, bevor er für zwei Jahre an das IBM Watson Research Center nach Yorktown Heights, New York, ging. Ab 1992 war er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Laserchemie am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching. Seit 1999 ist er Professor für Experimentalphysik an der Uni Marburg. Seine Forschungsinteressen gelten ultraschnellen elektronischen Prozessen an Oberflächen und der Dynamik von Adsorptionsvorgängen, insbesondere an Halbleiteroberflächen.

