

8 Der Ag(111)-Oberflächenzustand: Elektronendynamik in zwei Dimensionen?

Durch den Bruch der Translationssymmetrie eines Kristalls an der Oberfläche kann sich ein Oberflächenzustand ausbilden. Wie Shockley gezeigt hat [Sho39], entstehen die Zustände in einer Bandlücke der auf die Oberfläche projizierten Volumenzustände. Das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit liegt leicht außerhalb des Kristalls, wodurch ein vor der Oberfläche lokalisierter Zustand entsteht. Besonderes Interesse gilt den Oberflächenzuständen in der L -Bandlücke an den hochsymmetrischen Edelmetalloberflächen Au(111), Cu(111) und Ag(111), die häufig als Modellsysteme für zweidimensionale Elektronensysteme angesehen werden [Mat00b]. Die Elektronendynamik in den Oberflächenzuständen ist nicht nur im Vergleich mit der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten für die e - e -Streuung interessant. Besonders für den Shockley-Zustand auf Ag(111) mit einer Bindungsenergie von $E_B < 63$ meV für $T > 30$ K [Rei01, Pan95] ist zu klären, welche Bedeutung die konkurrierenden Relaxationsprozesse, e - e -Streuung und e - ph -Streuung, haben.

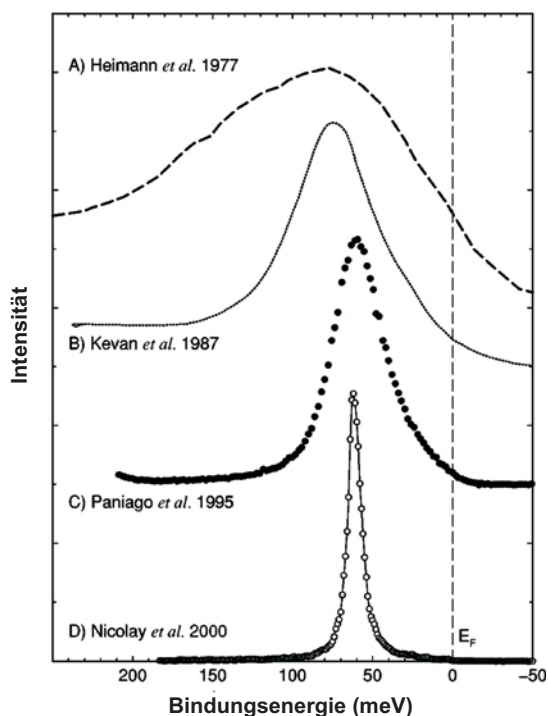


Abbildung 8.1: Photoemission aus dem Ag(111)-Oberflächenzustand bei Raumtemperatur nach Reinert *et al.* [Rei01] Spektrum A [Hei77]; Spektrum B [Kev87]; Spektrum C [Pan95]; Spektrum D [Nic00].

Grundsätzlich gibt es drei experimentelle Ansätze zur Untersuchung der Lebensdauer-

er von diskreten elektronischen Zuständen: Linienbreiten-Analyse in der Photoemission [Hüf95, Reh03], Tunnelspektroskopie mit einem Raster-Tunnel-Mikroskop und zeitaufgelöste Photoemission [Her96, Wol97, Wol98]. Die technische Entwicklung der Photoemission illustriert Abbildung 8.1. Die immer schmalere Wiedergabe des Oberflächenzustandes ist auf eine verbesserte Energie- und Winkelauflösung sowie auf Fortschritte in der UHV- und Präparationstechnik zurückzuführen.

Aus der Tunnelspektroskopie sind zwei Verfahren bekannt, über die Relaxationszeiten zugänglich sind. Zum einen entspricht die Messung der Schärfe der unteren Kante des Oberflächenbandes der Linienbreiten-Messung in der Photoemission [Li 98, Ber99]. Zum anderen gibt das Abklingen stehender Elektronenwellen (Friedel-Oszillationen) an einer Stufenkante Auskunft über die Phasenkohärenzlänge einer Anregung [Bur99, Cro93]. Die Phasenkohärenzlänge kann durch die Fermi-Geschwindigkeit über $\tau = L_{\Phi}/v_F$ in eine Lebensdauer übersetzt werden, wobei davon ausgegangen wird, dass die Phasenkohärenzlänge ausschließlich durch inelastische Streuprozesse bestimmt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Zwei-Photonen-Photoemission auf die Spektroskopie besetzter Oberflächenzustände erweitert, um einen direkten Vergleich zwischen der Linienbreitenanalyse mit zeitaufgelösten Messungen herzustellen.

8.1 Spektroskopie der Ag(111)-Oberflächenzustände

In der projizierten Bandlücke an der Ag(111)-Oberfläche befinden sich ein Shockley-Zustand sowie eine Serie von Bildladungszuständen. Während der Shockley-Zustand bei $k_{\parallel} = 0$ besetzt ist und mit einer effektiven Masse von $0,42 m_e$ bei $k_{\parallel} = 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ das Fermi-Niveau kreuzt [Rei01], liegen die Bildladungszustände zwischen von $(E - E_F) = 3,8 \text{ eV}$ und dem Vakuumniveau. Schematisch ist dies in Abbildung 8.2 zusammengefasst. Wie üblich, werden die Oberflächenzustände mit der Quantenzahl $n = 0, 1, 2, \dots$, entsprechend der Knotenzahl der Wellenfunktion vor der Oberfläche, bezeichnet.

Ist die Photonenenergie des Abfragepulses $2h\nu$ höher als die Austrittsarbeit der Oberfläche, wird der Shockley-Zustand (im Weiteren „Oberflächenzustand“) durch direkte Photoemission mit $E_{kin} = 2h\nu - (e\Phi + E_B)$ im Spektrum abgebildet. Über einen direkten Zwei-Photonen-Übergang $h\nu + 2h\nu$ erscheint der Peak bei $E_{kin} = 3h\nu - (e\Phi + E_B)$. Senkt man im Experiment die Photonenenergie unter die Austrittsarbeit, ist direkte Photoemission nicht mehr möglich. Die dominanten Peaks sind dann auf die Bildladungszustände zurückzuführen. Der „blaue“ Puls mit der Photonenenergie $2h\nu$ regt Elektronen in die Bildladungszustände an, aus denen sie dann durch den „roten“ Puls $h\nu$ emittiert werden.

Der Anregungspfad kann identifiziert werden, indem man die Wellenlänge der Anregungs- und Abfragepulse verändert (Abbildung 8.3). Ändert sich die Position eines Peaks im Spektrum wie die Photonenenergie $h\nu$, fungieren der „rote“ Puls mit $h\nu$ als Abfragepuls und der „blaue“ Puls $2h\nu$ als Anregungspuls. Dies trifft für die beiden ersten im Spektrum sichtbaren Bildladungszustände $n = 1$ und $n = 2$ zu. Aus der Anpassung der Peakpositionen als Funktion der Photonenenergien wurden die energetischen Positionen der Bildladungszustände zu $E^{n=1} = -(0,69 \pm 0,16) \text{ eV}$

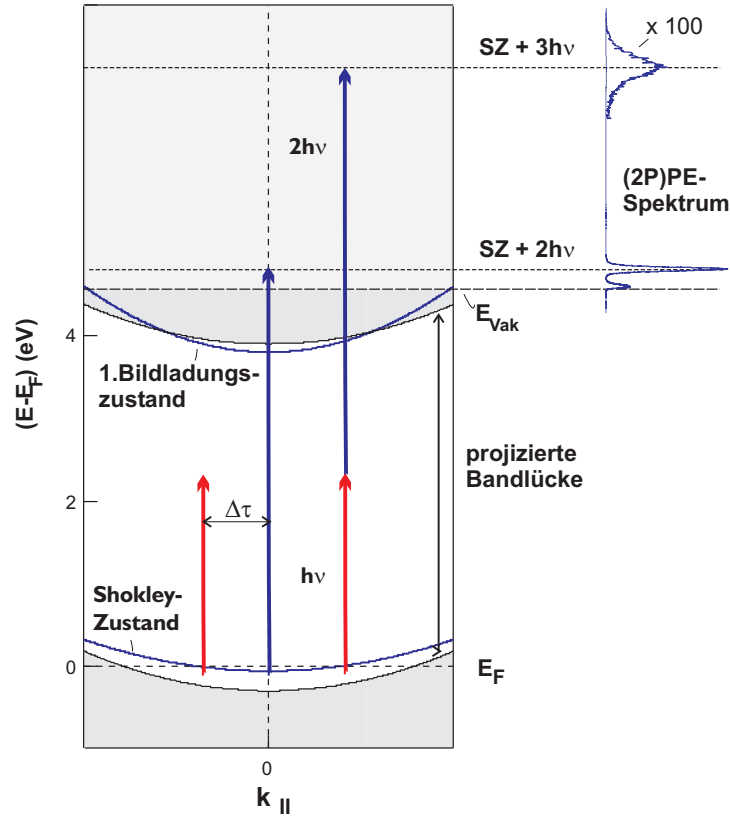


Abbildung 8.2: Oberflächenzustände in der projizierten Bandlücke an der Ag(111)-Oberfläche und mögliche 2PPE-Anregungspfade bei der 2PPE aus dem Shockley-Zustand (SZ). Die Pfeile entsprechen den Photonenenergien $h\nu$ und $2h\nu$. Die Anregungs-Photonenenergien sind lediglich aus Darstellungsgründen auf der $k_{||}$ -Achse verschoben. Die Photonen tragen auf der dargestellten Skala nur einen verschwindenden Impuls.

und zu $E^{n=2} = -(0,39 \pm 0,15)$ eV in Bezug auf das Vakuumniveau bestimmt. Die Werte sind unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen konsistent mit Literaturwerten ($E^{n=1} = -0,77$ eV, $E^{n=2} = -0,23$ eV aus [Fau95]).

Zwischen der sekundären Kante und den Bildladungszuständen kann man breite Peaks schwächerer Intensität erkennen, die vermutlich durch Adsorbate aus dem Restgas induziert wurden. Nach kurzem Heizen der Probe über 500 K sind diese Peaks für etwa 10 Minuten nicht mehr zu erkennen. Es sei betont, dass das spektrale Merkmal bei $E_{kin} = 0$ die sekundäre Kante des Spektrums und keinen diskreten Zustand wiedergibt. Die relativen Intensitäten in den Spektren variieren mit der Wellenlänge besonders dann, wenn die Photonenenergien resonante Übergänge zwischen den besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen ermöglichen. Soweit nicht anders angegeben, wurden alle dargestellten Spektren in Normal-Emissionsrichtung, also um $k_{||} = 0$ gemessen.

Neben der Abhängigkeit der Spektren von der Abfrage-Photonenenergie geben die Kreuzkorrelationen über den Anregungspfad ($(2h\nu + \nu)$ oder $(h\nu + 2\nu)$) Auskunft. Ist eine Kreuzkorrelation eines diskreten Zustandes symmetrisch, so hat der Zwischenzustand eine verschwindende Lebensdauer im Vergleich zu der Pulsdauer, weil virtuelle

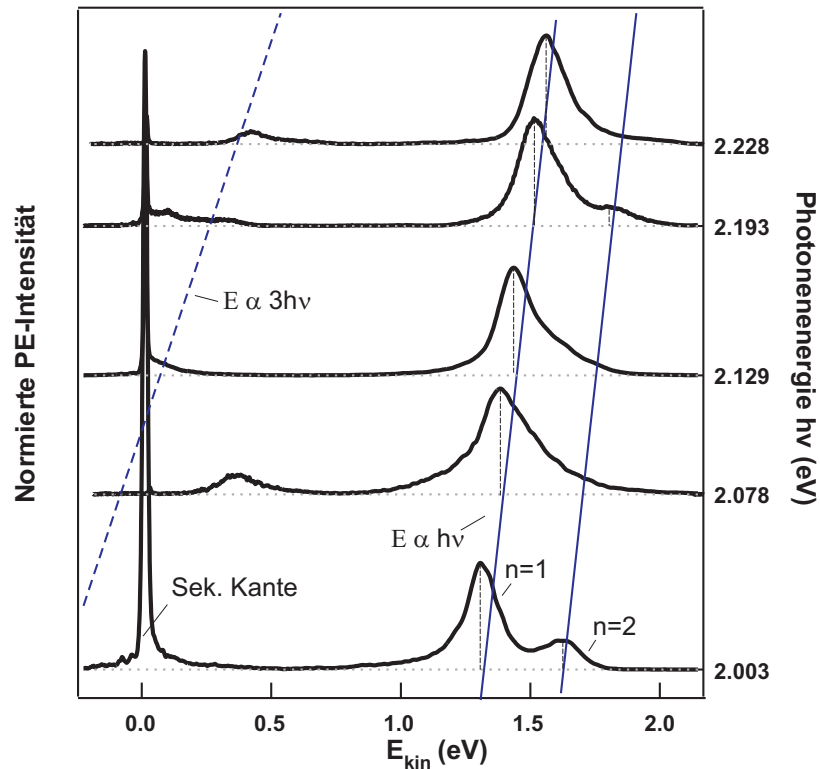


Abbildung 8.3: Bildladungszustände auf der Ag(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der Abfrage-Photonenenergie bei 300 K. Die durchgezogenen Linien geben die erwartete Wellenlängenabhängigkeit $E_{kin} = E_0 + h\nu$ wieder. Die Spektren wurden auf die Intensität des ersten Bildladungszustandes normiert.

Zwischenzustände eine Lebensdauer von $\ll 1$ fs haben. Wird ein Zustand mit endlicher Lebensdauer durch den „roten“ ($h\nu$) Puls angeregt und durch den „blauen“ ($2h\nu$) Puls photoemittiert, so ist die Kreuzkorrelation zu positiven Zeiten (Rot vor Blau) asymmetrisch. Bei negativen Zeiten folgt die Kreuzkorrelation in erster Näherung der Faltung der Laserpulse. Mit diesem Schema werden Zwischenzustände bis $(E - E_F) = h\nu$ angeregt. Andersherum kann der blaue Puls Zustände höherer Energie, wie Bildladungszustände, bis zu $(E - E_F) = 2h\nu$ anregen, und der rote Puls fragt diese ab. Die Kreuzkorrelationen sind dann zu negativen Zeiten asymmetrisch.

Die Analyse der Photoemissionsspektren bei direkter Photoemission (Abb. 8.4) ergibt eine Austrittsarbeit der Probe von $(4,538 \pm 0,024)$ eV in guter Übereinstimmung mit [LB94]. Bei 20 K hat der besetzte Oberflächenzustand eine Bindungsenergie von (63 ± 2) meV, wenn nach [Pan95] die Schulter in der rechten Flanke des Peaks als Fermi-Kante identifiziert wird. Passt man die linke Flanke des Zustandes durch eine Gauß-Verteilung an, die mit der spektralen Funktion des Lasers gefaltet wurde, beträgt die Halbwertsbreite der Gauß-Verteilung $\text{FWHM} = 23$ meV. Unter der Berücksichtigung der Energieauflösung von ≈ 10 meV läge die hier ermittelte intrinsische Linienbreite des Zustandes demnach bei 13 meV. Der Wert ist kleiner als der 1995 von Paniago *et al.* veröffentlichte Wert [Pan95], jedoch signifikant höher als die Ergebnisse

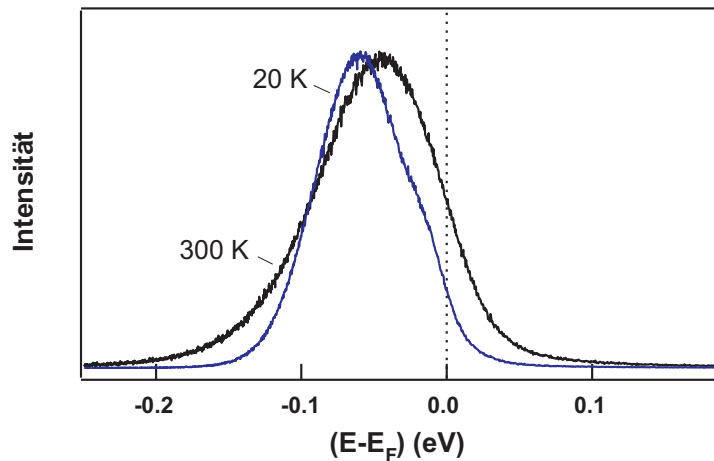


Abbildung 8.4: Oberflächenzustand ($n = 0$) auf der Ag(111)-Oberfläche im PE-Spektrum bei 20 K und 300 K ($h\nu = 2,414$ eV).

der jüngsten Photoemissionsmessungen von 6,2 meV [Rei01] und Tunnel-Spektroskopie-Messungen ($\Gamma = 6$ meV, [Kli00]).

Neben der begrenzten Winkelauflösung unseres Experimentes sind vermutlich Stufenkanten, Defekte oder Adsorbate für die höhere Linienbreite verantwortlich. Sowohl Stufen der Oberfläche [Bec97] als auch Defekte [The97] verursachen Asymmetrie und Verbreiterung des Peaks. Die Spektrometerraufösung im Experiment schwankt ebenfalls, vornehmlich mit der Justage der Laserfoki vor der Eintrittsöffnung des Flugzeitspektrometers. Mit steigender Temperatur sinkt die Bindungsenergie, und die Linienbreite steigt an. Bei 300 K ergibt unsere Messung $E_B = 44$ meV und eine intrinsische Linienbreite von 27,5 meV. Der Zustand ist, vermutlich auf Grund der inhomogenen Verbreiterung, besser mit einer Gauß-Funktion als mit einer theoretisch erwarteten und experimentell in Referenz [Rei01] bestätigten Lorentz-Form anzupassen.

Sowohl zur Prüfung der Oberflächen-Eigenschaften des Ag(111)-Kristalls als auch zur Überprüfung der Kalibrierung des neu aufgebauten Spektrometers diene das ausführlich untersuchte Adsorbatsystem 1 ML Xe/Ag(111). Beispielsweise ist die beobachtete Verringerung der Austrittsarbeit durch die Adsorbatschicht um $(0,493 \pm 0,027)$ eV konsistent mit dem Literaturwert [Won99, Hov01]. Weitere Vergleichspunkte waren die energetische Position, Dispersion und Lebensdauer des ersten Bildladungszustandes.

8.2 Dynamik der photoinduzierten Löcher

Die Relaxationsdynamik photoangeregter Löcher wurde bei Probertemperaturen zwischen 20 K und 300 K untersucht. Die Pulsdauer der Anregungs- und Abfragepulse betrug typischerweise 80 fs (FWHM). Abbildung 8.5 zeigt ausgewählte Kreuzkorrelationen.

Anregungen im Oberflächenzustand können über $e-ph$ -Kopplung, Streuung an Defekten und $e-e$ -Streuung relaxieren. Aufgrund der Lokalisierung des Zustandes an der Oberfläche treten keine Transporteinflüsse von der Oberfläche in das Kristallvolumen auf. Die einzelnen Beiträge zur Relaxation werden im Folgenden mit dem Ziel, die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten zu verstehen, besprochen.

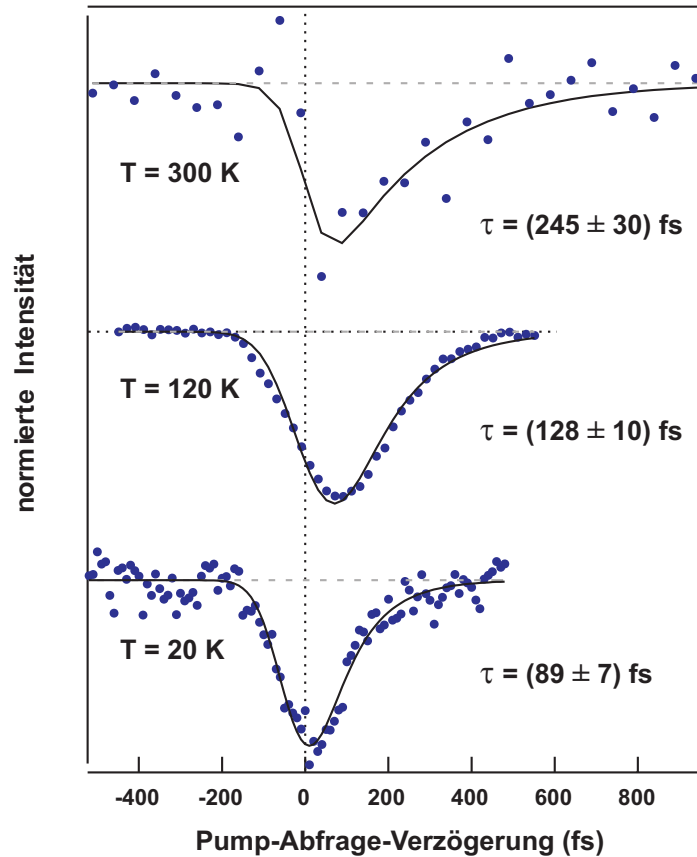


Abbildung 8.5: Kreuzkorrelationen des Ag(111)-Oberflächenzustandes bei 20 K, 120 K und 300 K. Die angegebenen Relaxationszeiten stammen aus der Anpassung eines exponentiellen Zerfalls unter Annahme Gauß-förmiger Pulseinhüllender.

Elektron-Elektron-Kopplung

In einer Selbstenergie-Rechnung für den Ag(111)-Shockley-Zustand schließen Klierer *et al.* sowohl Relaxationskanäle innerhalb des Bandes als auch in den Volumenkristall ein [Kli00]. Die Selbstenergie Σ wird dabei im Rahmen der GW-Näherung und die abgeschirmte Wechselwirkung im Rahmen der Random-Phase-Approximation [Chu98] berechnet. Für die Wellenfunktionen benutzen die Autoren an Bandstrukturmessungen angelehnte Pseudopotentiale. Die Streuung mit d-Elektronen des Silbers wird von Klierer *et al.* vernachlässigt, weil diese energetisch zu niedrig liegen und nur die Elektronenzustände zwischen dem Oberflächenzustand und dem Fermi-Niveau ausschlaggebend sind.¹ Die d-Elektronen haben jedoch eine wichtige Funktion für die Abschirmung der Wechselwirkung eines Quasiteilchens im Oberflächenzustand. Am Bandminimum ($k_{\parallel} = 0$) ist der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung nach der Rechnung von Klierer *et al.* insgesamt 329 fs entsprechend einer Linienbreite von 2 meV. Aufgrund der grö-

¹Eine Bestätigung der geringen Wechselwirkung zwischen d-Bändern und sp-Bändern finden sich in PE-Messungen von Ag(110). Dort haben die d-Band Elektronen eine Lebensdauer $\tau > 22 \text{ fs}$, etwa eine Größenordnung über dem aus der FLT erwarteten Ergebnis [Ger02].

ßeren Wechselwirkung und des höheren räumlichen Überlapps von Anfangs- und End-Zustands-Wellenfunktionen tragen Intraband-2D-Übergänge zu 90 % zu der Linienbreite bei, wohingegen Übergänge in Volumenzustände nur die verbleibenden 10 % beitragen. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist für Energien $\gg k_b T$ nicht temperaturabhängig [Eig02].

Folgt man dieser Theorie, kann die gemessene Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten jedoch nicht ausschließlich durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung hervorgerufen werden, weil die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite größer ist als der Gesamtbeitrag der Elektron-Elektron-Streuung. Sie stellt nicht den dominanten Relaxationskanal dar.

Streuung an Defekten

Da der Shockley-Zustand vor der Oberfläche die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat, koppeln Defekte an der Oberfläche stark an Elektronen im Oberflächenzustand und reduzieren die Lebensdauer von angeregten Zuständen [Cra94]. Eine plastische Illustration des Defekteinflusses bieten die tunnelspektroskopischen Messungen von stehenden Elektronen-Wellen in Oberflächenzuständen auf Cu(111) [Bur99], in denen die Friedel-Oszillationen der Ladungsdichte um Defektatome und Stufen abgebildet werden. Im Silber(111)-Oberflächenzustand beschleunigen Stufenkanten die Relaxation im Oberflächenzustand, wie durch Tunnelspektroskopie an einer Finger-förmigen Terrasse beobachtet wurde [Ber99]. Die Streuung an Defekten ist weitgehend temperaturunabhängig.

An einzelnen Defektatomen erwartet man zunächst nur elastische Streuprozesse, weil die Energie der Elektronen nicht ausreicht, um diskrete elektronische Übergänge innerhalb des Defektatoms anzuregen. Zu einem elastischen Streuprozess können Defekte jedoch einen Impulsübertrag beitragen, wodurch inelastische Streuprozesse zwischen Elektronen im Oberflächenzustand mit Elektronen aus dem Volumenkristall ermöglicht werden, die ohne die Assistenz des Defektes nicht auftreten könnten. Defekte können also nicht nur als elastische Streuzentren zur Phasenrelaxation², sondern auch als inelastische Streuzentren zur Energierelaxation beitragen. Diese Vorstellung ist äquivalent zu der Diskussion des Defekteinflusses auf die Lebensdauern von Volumenzuständen in HOPG (siehe Kapitel 4.3.4).

Elektron-Phonon-Kopplung

Im Rahmen der Eliashberg-Theorie für die Elektron-Phonon-Kopplung ist die Verbreiterung eines Zustandes mit der Energie E_i und dem Impuls \mathbf{k}_i im Oberflächenband [Gri81, Eig02, McD95]:

$$\Gamma_{e-ph}(E_i) = 2\pi \int_0^{\omega_m} d\omega \alpha^2 F_{\mathbf{k}_i}(\omega) [1 + 2n(\omega) + f(E_i + \omega) - f(E_i - \omega)], \quad (8.1)$$

²Phasenrelaxation: Verlust der Kohärenz zwischen einfallender und gestreuter Welle.

wobei $\alpha^2 F_{\mathbf{k}_i}(\omega)$ die Eliashberg-Kopplungsfunktion, ω_m die maximale Phononenfrequenz, $f(E)$ die Fermi-Dirac-Verteilung und $n(\omega)$ die Bose-Verteilungen sind. Eiguren *et al.* werten die Integration für Ag(111) unter Berücksichtigung der Phononenbandstruktur und der Phononen-Oberflächenmoden aus. Im Ergebnis ist die Lebensdauer τ_{e-ph} und somit die korrespondierende Linienbreite abhängig von der Temperatur und der Bindungsenergie innerhalb des Oberflächenbandes. Die Temperaturabhängigkeit am Bandboden gibt Abbildung 8.6 wieder. Bei hohen Temperaturen $T \gg \Theta_D$ geht (8.1) in $\Gamma = 2\pi k_B T \lambda$ über.

Die Elektron-Phonon-Kopplung führt vornehmlich zur Intraband-Streuung von Ladungsträgern aus dem Oberflächenzustand in Volumenzustände [Eig02].

Diskussion

Den zentralen Punkt der Diskussion bildet der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit aus den zeitaufgelösten 2PPE-Messungen mit den experimentellen Daten aus hochauflösender Photoemission aus der Arbeitsgruppe von S. Hüfner [Eig02] und den Rechnungen zur $e-ph$ -Kopplung von Eiguren *et al.* [Eig02]. Die 2PPE-Relaxationszeiten wurden über die Relation $\Gamma = \hbar/\tau$ in die korrespondierenden Linienbreiten umgerechnet.

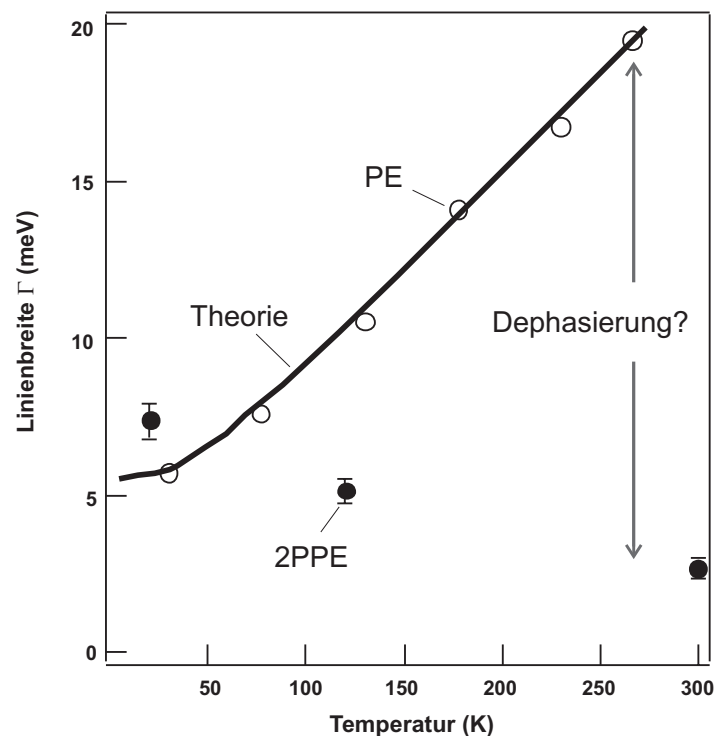


Abbildung 8.6: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite des Oberflächenzustandes. Aus Photoemission [Eig02] o, zeitaufgelöster Photoemission ($\Gamma = \hbar/\tau$) • und *ab-initio*-Rechnungen (Linie) [Eig02].

Zunächst seien die Daten von Hüfner und die theoretische Kurve betrachtet. Der Linienbreiten-Anstieg gründet sich nach [Eig02] ausschließlich auf die Elektron-Phonon-

Kopplung. Anschaulich steigt mit zunehmender Temperatur die Linienbreite an, weil mehr Elektron-Phonon-Streuprozesse stattfinden können, da mehr Phononenmoden angeregt sind.³ Bei hohen Temperaturen gilt dann $\Gamma = 2\pi k_B T \lambda$, worüber häufig der Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ bestimmt wird [Hüf95, Reh03]. Die theoretische Kurve in Abb. 8.6 zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten aus der PE-Linienbreitenanalyse [Eig02], obwohl die Rechnung die energetische Verschiebung des Oberflächenzustandes mit der Temperatur und mögliche Folgen für die Kopplungsmechanismen nicht berücksichtigt.

In Kontrast zu den Ein-Photonen-Photoemissions-Messungen zeigen die zeitaufgelösten Experimente einen entgegengesetzten Trend. Mit steigender Temperatur nimmt auch die gemessene Relaxationszeit zu ($\tau = (245 \pm 30)$ fs bei 300 K), und die aus den Relaxationszeiten errechnete Linienbreite nimmt ab. Die tatsächliche Linienbreite nimmt hingegen auch in den 2PPE-Experimenten mit der Temperatur zu. Nun soll besprochen werden, wie das beobachtete Verhalten verstanden werden könnte.

Elastische oder inelastische Streuung?

Die Linienbreite Γ in der direkten Photoemission entspricht indirekt proportional der Phasenrelaxationszeit eines elektronischen Zustandes [Bog02]:

$$\Gamma = \Gamma_{inelastisch} + 2\Gamma_{elastisch}^*, \quad (8.2)$$

wobei $\Gamma_{inelastisch}$ von inelastischen Streuprozessen herrührt und $2\Gamma_{elastisch}^*$ die reine Dephasierung von kohärenten Anregungen beinhaltet. Im Gegensatz hierzu wird in den 2PPE-Kreuzkorrelationen nur die Energierelaxation $\Gamma_{inelastisch}$ gemessen, d. h., eine Änderung des Signals tritt dann ein, wenn ein Elektron oder Loch Energie verliert/gewinnt und das Detektionsintervall verlässt und sich die elektronische Besetzung ändert.⁴ Der Unterschied zwischen PE- und 2PPE-Ergebnissen ließe sich also erklären, wenn der dominante Relaxationsprozess – die Elektron-Phonon-Kopplung – vornehmlich zur Dephasierung durch quasi-elastische Prozesse und nicht zur Energierelaxation beitrüge. Aus der gemessenen Differenz zwischen Energie- und Phasenrelaxationszeiten könnten dann die Dephasierungszeiten im zweidimensionalen Oberflächenzustand angegeben werden, wenn die beteiligten Streuprozesse nur zu einer Intraband-Relaxation führen würden.

Kopplung zwischen Oberflächen- und Volumenzuständen?

Diese Diskussion eines „isolierten“ zweidimensionalen Oberflächenbandes ist jedoch für den Silber(111)-Oberflächenzustand nicht ausreichend, sondern es muss auch die An-

³Diese Beobachtung ist z. B. auch konsistent mit der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes.

⁴Prinzipiell sind auch in der 2PPE-Messung beide Informationen enthalten, nämlich die Linienbreite und die Energierelaxation. Die Energieauflösung in den zeitaufgelösten Experimenten ist jedoch nicht mit ARPES-Messungen vergleichbar, da die spektrale Breite der ultrakurzen Laserpulse etwa vierfach so groß ist wie die spektrale Breite des Oberflächenzustandes. Qualitativ wird in unseren Experimenten ebenfalls eine Verbreiterung des Oberflächenzustandes mit steigender Temperatur beobachtet.

kopplung an die Volumenzustände berücksichtigt werden. Nach den theoretischen Aussagen von [Eig02] streuen Löcher im Oberflächenzustand über Phononen vornehmlich in Volumenzustände. Dabei ist die Elektron-Phonon-Streuung der dominante Relaxationsprozess, der die Temperaturabhängigkeit der Dynamik bestimmt, weil Elektron-Elektron-Streuung und Streuung an Defekten für den Ag(111)-Oberflächenzustand keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigen (s. o.).

Im 2PPE-Experiment werden photoinduzierte Löcher nicht nur im Oberflächenzustand, sondern auch innerhalb der Eindringtiefe im Volumenkristall erzeugt. Durch die Elektron-Phonon-Streuung sind die beiden Systeme gekoppelt und beeinflussen ihre Dynamik gegenseitig. Die Messung ist jedoch auf den Oberflächenzustand beschränkt, da die Volumenbandstruktur in der Emissionsrichtung eine Bandlücke aufweist. Die Relaxationszeiten von photoangeregten Elektronen in Silber-Volumenzuständen wurde von Knoesel *et al.* mittels 2PPE an einer Ag(110)-Oberfläche bestimmt [Kno96]. Geht man davon aus, dass die Relaxationszeiten der Elektronen und Löcher im Volumenkristall bei gleichen Energien bezüglich des Fermi-Niveaus in etwa gleich groß sind, kann man aus den mit 2PPE gemessenen Relaxationszeiten von angeregten Elektronen folgern, dass die Loch-Relaxationszeit im Energiebereich des Oberflächenzustandes $\tau > 300$ fs ist. Diese Zeit ist größer als die im Oberflächenzustand gemessenen Relaxationszeiten von $\tau = 89$ fs bei 20 K bis $\tau = 245$ fs bei 300 K. Koppelt nun das Oberflächenband stark an die Volumenzustände, wären die durch 2PPE gemessenen Relaxationszeiten länger als ohne den Einfluss der Dynamik in den Volumenzuständen. Je stärker die Kopplung wäre, desto länger wären die gemessenen Relaxationszeiten. Kombiniert mit der Beobachtung, dass die Elektron-Phonon-Streuung mit steigender Temperatur zunimmt [Eig02], würde somit die Relaxationszeit im Oberflächenzustand (aus 2PPE) mit der Temperatur ansteigen und die korrespondierende Linienbreite $\Gamma = \hbar/\tau$ abnehmen.

Die direkt in der PE gemessene Linienbreite des Oberflächenzustandes stiege in dieser Vorstellung, wie beobachtet, mit der Temperatur an, weil sie auf die Phasenrelaxation sensitiv ist, wie sie bei inelastischen Streueignissen zwischen Volumenzuständen und dem Oberflächenzustand Phasenrelaxation stattfindet und in [Eig02] berechnet wurde.

Es sei betont, dass dies keine Erklärung, sondern nur einen Ansatz für eine Modellierung der Relaxationsdynamik im Oberflächenzustand darstellt. Bei einer eingehenden Betrachtung müssten weiterhin die *e-ph*-Streuungsquerschnitte für die Streuung von Volumenzuständen in den Oberflächenzustand sowie für die Streuung vom Oberflächenzustand in die Volumenzustände, Transporteffekte, die Anregungsdichten in den verschiedenen Zuständen und die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten im Kristallvolumen berücksichtigt werden.

8.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die Spektroskopie und die Relaxationsdynamik des Ag(111)-Shockley-Zustandes im Temperaturbereich von 20 K bis 300 K analysiert. Nach [Eig02] stellt die e-ph-Kopplung den dominanten Relaxationsprozess dar. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten und Relaxationszeiten aus Photoemission [Eig02] und

zeitaufgelöster Photoemission zeigen entgegengesetzte Trends. Die Energierelaxationszeiten aus dem 2PPE-Experiment nehmen mit steigender Temperatur zu, während die Linienbreiten-Messungen einer stark abnehmenden Relaxationszeit entsprechen.

Die Diskrepanz könnte daher rühren, dass mit den beiden Messmethoden auch unterschiedliche Größen gemessen werden, nämlich Phasenrelaxationszeiten in der PE und Energierelaxationszeiten bzw. eine Änderung der elektronischen Besetzungsfunktion in der 2PPE. Den Unterschied stellt die Dephasierung über (quasi-)elastische Streuprozesse dar. Die im Oberflächenzustand mittels 2PPE gemessenen Relaxationszeiten könnten auch durch die langsamere Relaxationsdynamik ($\tau > 300$ fs) in Volumenzuständen beeinflusst werden. Je höher die Temperatur ist, desto höher sind auch die e - ph -Streuraten und die Kopplung zwischen den Volumen- und Oberflächenzuständen. Mit steigender Temperatur nähme der Einfluss der langsameren Relaxation im Volumen auf den Oberflächenzustand zu, und damit würden die in der 2PPE gemessenen Relaxationszeiten größer.

Es wird klar, dass der Silber(111)-Oberflächenzustand nicht als zweidimensionales Elektronensystem betrachtet werden kann. Zum einen ist die Abschirmung der Ladungen und folglich auch die e - e -Streuraten v. a. durch die d -Elektronen im Kristallvolumen beeinflusst. Weiterhin ist der dominante Relaxationsprozess für Anregungen im Oberflächenzustand – die e - ph -Streuung – ein Intraband-Prozess, d. h. die Endzustände des Streuprozesses sind vornehmlich Volumenzustände.

Als nächster Schritt zum umfassenden Verständnis der Relaxationsdynamik im Oberflächenzustand soll ein Modell der gekoppelten Relaxationsdynamik an der Silber-Oberfläche erstellt werden.

Zur weiteren experimentellen Untersuchung der Lochdynamik sind aufwendigere Experimente nötig. Zum einen wäre es wünschenswert, den Oberflächenzustand mit höherer Winkelauflösung als bisher zu untersuchen, um Inter- und Intraband-Streuung zu analysieren. Ausgehend vom derzeitigen experimentellen Aufbau müsste entweder die Detektionseffizienz für Elektronen mit $E_{kin} \leq 0,3$ eV verbessert werden, damit keine Absaugspannung mehr nötig wäre und eine Winkelintegration vermieden würde, oder es müsste die Photonenenergie der Abfragepulse erhöht werden. Um die Probenqualität zu verbessern und Defekteinflüsse noch stärker zu vermeiden, müsste neben einer optimierten Probenpräparation auch die Gesamtdauer einer Messung von etwa 20 Min. unter 5 Min. reduziert werden, um nennenswerte Adsorption aus dem Restgas während der Messung zu vermeiden.

Auch eine Vergleichsmessung mit dem Shockley-Zustand auf Cu(111), der eine höhere Bindungsenergie besitzt, könnte dazu beitragen, die Ergebnisse aus beiden PE-Methoden besser zu verstehen. Zeitaufgelöste Messungen stellen auf Grund der kurzen Relaxationszeit von ~ 16 fs bei 300 K [Eig02] jedoch eine große experimentelle Herausforderung dar.

