

Untersuchung von Korrelationseffekten in der Doppelphotoemission von normal- und supraleitendem Blei

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN

VORGELEGT BEIM FACHBEREICH PHYSIK
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
IN FRANKFURT AM MAIN

VON

Robert Wallauer
AUS FRANKFURT AM MAIN

FRANKFURT AM MAIN, DEZEMBER 2011
(D30)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1. Bändermodell	6
2.2. Supraleitung	14
2.3. Photoemission	18
2.4. Doppelphotoemission	25
3. Experiment	37
3.1. Vorbemerkungen	37
3.2. Versuchsaufbau	40
3.3. Flugzeitspektrometer	43
3.4. Detektor	47
3.5. Probenhalterung und -präparation	53
3.6. Synchrotronstrahlung	58
4. Datenanalyse und Kalibrierung	65
4.1. Einzelpulserkennung	66
4.2. Doppelpulserkennung	68
4.3. Rekonstruktion der Doppelereignisse	75
4.4. Kalibrierung	80
5. Ergebnisse	83
5.1. Photoemission	84
5.2. Doppelphotoemission	89
5.3. Korrelationsloch	92
5.4. Augerzerfall	96
5.5. Cooperpaaremission	103
6. Zusammenfassung und Ausblick	109
A. Kalibrierung auf der Grafikkarte	113
A.1. Grafikprozessoren	113
A.2. Überblick über das Programm	113
A.3. Die Berechnung der Impulse	114
A.4. Der Histogrammalgorithmus	115
B. zusätzliche Messergebnisse	117
C. Pulsfit	121

C.1. Erzeugung und Skalierung der Normpulses	121
C.2. Oversampling	121
Abbildungsverzeichnis	125
Literaturverzeichnis	139

1. Einleitung

Die Beschreibung von Festkörpern mit ihren elementaren Bestandteilen, Atomkernen und Elektronen, muss nach den Regeln der Quantenmechanik geschehen, denn Objekte ihrer Größe verhalten sich nicht mehr wie klassische Teilchen. Ihre Eigenschaften werden mit einer Wellenfunktion beschrieben und deren zeitliche Entwicklung mit der Schrödingergleichung. Daraus leiten sich neue Gesetze für ihr Verhalten und ihre Wechselwirkungen untereinander ab. Sie beschreiben einen Zusammenhang, zu dem häufig keine klassische Analogie existiert und die dabei auftretenden Mehrteilcheneffekte werden unter dem sehr allgemeinen Begriff *Korrelation* zusammengefasst. Ihr Verständnis ist von zentraler Bedeutung, um zu einer umfassenden Beschreibung der Stoffe und ihrer Eigenschaften zu gelangen.

Die Supraleitung ist eines der wichtigsten Beispiele einer veränderten Wechselwirkung zweier Elektronen in einer quantenmechanischen Beschreibung. Zwei Elektronen, die sich als freie Teilchen abstoßen und sich im Festkörper in guter Näherung völlig abgeschirmt voneinander bewegen, gehen unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten *Sprungtemperatur*, eine Bindung ein, vermittelt durch das umgebende Kristallgitter. Sie bilden ein Paar, welches als *Cooperpaar* bezeichnet wird und gänzlich andere Eigenschaften besitzt als einzelne Elektronen. In der supraleitenden Phase kondensieren die Cooperpaare in einem gemeinsamen Zustand, was einzelnen Elektronen nicht möglich ist. Sie bilden eine über den gesamten Festkörper ausgedehnte Materiewelle und können sich so völlig reibungsfrei durch ihn hindurch bewegen. Dieses Verhalten wird für Metalle und einfache Legierungen durch die *BCS*-Theorie beschrieben [BCS57], benannt nach ihren Begründern Bardeen, Cooper, Schrieffer.

Die Basis dieses Modells ist die Existenz von Cooperpaaren und so spielte ihr Nachweis eine zentrale Rolle in der Bestätigung der Theorie. Wichtige Experimente in diesem Zusammenhang sind die Messung des magnetischen Flusses in einem Ringsupraleiter [DN61, DF61] oder die Bestätigung des Josephson-Effekts [Sha63]. Es bleibt trotz der glänzenden Bestätigung des Modells festzuhalten, dass all diese Nachweise indirekter Natur sind. Die Entdeckung der Supraleitung in einer anderen Materialklasse [BM86], den Kupferoxiden, warf zudem neue Fragen auf. Obwohl es auch für diese Materialien indirekte Nachweise für die Existenz von Cooperpaaren gibt [GCF⁺87], lassen sie sich nicht mehr vollständig durch die BCS-Theorie beschreiben. Die Frage, wie ihre Bindung zustande kommt, gilt bis heute als ungeklärt.

Die Messung der Eigenschaften von Elektronen, die durch Röntgenlicht emittiert wurden, die *Photoelektronenspektroskopie*, konnte dazu einige wichtige Erkenntnisse beitragen. Die Untersuchung der Lücke im Energiespektrum der Photoelektronen in der Nähe der höchstbesetzten Zustände führte zu der Entdeckung eines neuen Zustands. Es wird angenommen, dass die Elektronen in diesem Zustand zwar Cooperpaare, aber keine kohärente Materiewelle bilden und als Folge keine verlustfreie Stromleitung stattfinden kann [DYC⁺96, MDL⁺96]. Gerade an dieser Stelle wird jedoch ein grundsätzlicher Nachteil der Messmethode offensichtlich. Denn die emittierten Elektronen dienen als Sonde; die Änderung ihres Zustands im Vergleich der beiden Phasen, normal- und supraleitend, sollte Rückschlüsse über die Natur der Bindung zulassen. Bei den Elektronen handelt es sich aber nicht um aufgebrochene Cooperpaare,

deren Eigenschaften von einer direkten Bindung beeinflusst wurden. Vielmehr bewirken die Wechselwirkungen, die zur Bildung der Cooperpaare führen, eine Potentialänderung auf ein einzelnes Elektron. Es bilden aber nur ein Teil der im Festkörper vorhandenen Elektronen den supraleitenden Zustand und die ohnehin schwache Bindung tritt hier nur noch als gemittelte Änderung des äußeren Potentials auf.

Vor diesem Hintergrund scheint eine direkte Messung der gepaarten Elektronen äußerst vielversprechend. Denn wenn es gelingt, die beiden Elektronen ungestört aus dem Festkörper ins Vakuum zu emittieren, würde dies einen direkten Blick auf die Bindung erlauben. Daher war es das Ziel dieser Arbeit, eine neue Messapparatur aufzubauen, mit der sich zwei Elektronen koinzident nachweisen lassen. Mit ihr könnte der Nachweis des Emissionsprozesses eines Cooperpaars erbracht werden und dadurch erstmals ein direkter Nachweis ihrer Existenz gelingen. Die bisher einzige theoretische Arbeit, die sich mit dieser Frage beschäftigt, legt nahe, dass dies grundsätzlich möglich ist [KB03]. In ihr wird die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses berechnet, in welchem das Cooperpaar die Energie eines Photons gemeinsam absorbiert und daraufhin ins Vakuum emittiert wird. Die Eigenschaften des Zustands der beiden Elektronen im Festkörper bleiben beim Austritt ins Vakuum erhalten. Gilt dies ebenso für die neuartigen Hochtemperatursupraleiter, so ließe sich mit dieser Methode die Natur der Bindung direkt im Experiment beobachten. Es wäre somit eine völlig neue Messgröße vorhanden, die direkt von der Bindung abhängt.

Eine Messapparatur, mit der dieser Nachweis der Cooperpaaremission erbracht werden kann, existiert aufgrund der technischen Schwierigkeiten bisher nicht. Ihr Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Vorarbeiten von Mirko Hattass an Kupferoberflächen bestätigten die Messmethode als äußerst vielversprechend [Hat04]. Die neue Apparatur erlaubt die Untersuchung von Proben im normal- und supraleitenden Zustand. Elektronen können koinzident detektiert und ihre Impulse für jedes Reaktionsereignis vollständig rekonstruiert werden. So kann ohne vorherige Kenntnis der Reaktionsdynamik durch Vergleich der Messungen unterhalb und oberhalb der Sprungtemperatur nach einer Signatur gesucht werden. Die umfangreichen Informationen über die beiden Elektronen können vielfältig genutzt werden. Zunächst ist die Untersuchung der Einzelereignisse von Interesse. Die Ergebnisse liefern einen Eindruck über die Leistungsfähigkeit der Apparatur und können mit Bandstrukturrechnungen verglichen werden. Um die Ergebnisse der Doppelphotoemission umfassend zu verstehen, werden die bekannten Prozesse, wie das Korrelationsloch und der Augerzerfall untersucht. Das Korrelationsloch sollte als grundlegende Eigenschaft der Metalle immer zu sehen sein. Deutlich umfassender als bisher kann der Augerzerfall untersucht werden. Denn aus den Impulsen kann die vollständige Winkelverteilung beider Elektronen und ihre Abhängigkeit voneinander betrachtet werden. Die bei Blei nahe am Vakuumniveau liegenden gebundenen Energiezustände machen den Prozess sogar besonders wahrscheinlich. Ein Großteil der Daten liegt daher für diesen Reaktionskanal vor.

Die vorliegende Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer Zusammenfassung der wichtigsten theoretischen Modelle, die für das spätere Verständnis der Ergebnisse relevant sind. Ausgangspunkt ist die Beschreibung der elektronischen Zustände im Festkörper, der sogenannten Bandstruktur. Sie wird berechnet aus der Wirkung eines effektiven Potentials auf ein einzelnes Elektron. Das Potential wird prinzipiell von allen vorhandenen Teilchen gebildet, es beinhaltet also auch die Korrelationseffekte und muss für eine Berechnung in verschiedenen Näherungen beschrieben werden; die wichtigsten sollen in diesem Kapitel zusammengefasst werden. Sie werden in verschiedenen Computerprogrammen verwendet, mit denen die simu-

lierten Ergebnisse erstellt wurden. Die Übersetzung der intrinsischen Zustände des Festkörpers in die am Detektor gemessenen Eigenschaften der Elektronen wird durch die Theorie der Photoemission beschrieben. Sie bildet den zweiten Abschnitt des Kapitels. Sowohl die Emission eines einzelnen Elektrons zur Beschreibung der elektronischen Struktur als auch der Mechanismus der Doppelphotoemission, in seiner allgemeinen Formulierung und im Bezug auf die Cooperpaaremission, wird erläutert. Zudem wird dargestellt, wie sich aus der Untersuchung des Augerzerfalls Erkenntnisse über Korrelationen der Elektronen gewinnen lassen.

In Kapitel 3 folgt eine Beschreibung des Experiments. Es wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit zusammen mit Stefan Voss [Vos11] neu aufgebaut. Die Kombination von Elektronenspektrometer und Probenkühlung in einer Ultrahochvakuumumgebung stellen dabei eine besondere Herausforderung dar. Alle Experimente müssen in einer Vakuumkammer stattfinden, um die Reinheit der Oberfläche zu gewährleisten. Das hier verwendete Material, ein Bleikristall, muss für die Untersuchung in der supraleitenden Phase so weit wie möglich unter die Sprungtemperatur von 7,2 K gekühlt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Heliumkryostats. Die Schwierigkeit besteht bei dem verwendeten Aufbau darin, dass die Vorderseite der Probe nicht abgeschirmt werden kann, während sie im Spektrometer untersucht wird. Sie muss für das Licht und die emittierten Elektronen frei zugänglich sein.

Für den koinzidenten Nachweis der Elektronen wurde eine Adaption des in der Atomphysik unter dem Namen *COLTRIMS* häufig verwendeten Flugzeitspektrometers benutzt. In der üblichen Anordnung werden die geladenen Reaktionsprodukte von einem schwachen elektrischen Feld auf einen oder mehrere orts- und zeitauflösende Detektoren geleitet. Aus den beiden Informationen, Flugzeit und Auftreffort, können die Impulse berechnet werden. Ein überlagertes homogenes Magnetfeld in der Spektrometerachse sorgt dafür, dass die Elektronen auf Zyklotronbahnen auf den Detektor gelangen. So können auch hohe Parallelimpulse abgebildet werden, ohne die Flugzeitverteilung durch ein hohes Absaugfeld zu klein werden zu lassen. Dieses Magnetfeld konnte für die Untersuchung in der supraleitenden Phase nicht verwendet werden. Daher musste das Spektrometer so angepasst werden, dass die Elektronen auch ohne Magnetfeld mit der höchstmöglichen Auflösung gemessen werden können.

Es folgt die Beschreibung der Datenanalyse und Kalibrierung des Spektrometers in Kapitel 4. Die Daten wurden wie bei allen Flugzeitspektrometern dieser Art ereignisbasiert aufgenommen. Das bedeutet, dass die Impulse aller in einer Reaktion erzeugten, geladenen Teilchen für jede Reaktion einzeln berechnet werden können. Zunächst liegen sie aber in Form von digitalisierten elektrischen Pulsen vor und der Zeitpunkt ihrer Aufzeichnung muss mit geeigneten Pulsanalysealgorithmen gefunden werden. Aufgrund der äußerst geringen Flugzeit der Elektronen ist die Totzeit des Aufnahmesystems ein entscheidender Faktor für die Durchführbarkeit des Experiments. Sie bezeichnet einen Zeitraum, beginnend mit dem Auftreffen eines Elektrons auf dem Detektor, in welchem kein zweites nachgewiesen werden kann. Verschiedene Algorithmen zur besseren Erkennung nahe beieinander liegender Pulse wurden von Lutz Foucar simuliert [Fou08]. Sie wurden im Rahmen der Auswertung auf die gemessenen Daten angepasst. Sie führen zu einer wesentlichen Verringerung der Totzeit und es soll eine Methode vorgestellt werden, mit der sie für verschiedene Pulsalgorithmen quantifiziert werden kann.

Die Messergebnisse werden in Kapitel 5 dargestellt. Die Darstellung entspricht in ihrer Reihenfolge der zuvor beschriebenen. Die Auswertung der Einzelereignisse bildet die Grundlage für das Verständnis der Apparatur und wurde dazu mit den Ergebnissen von Simulationen der Bandstruktur und Elektronenbeugung verglichen. Die Identifizierung der Korrelationseffekte an bekannten Prozessen wie dem Korrelationsloch oder dem Augerzerfall bildet den zweiten

Teil. Das Kapitel schließt mit den Ergebnissen, welche Bezug auf die Frage einer möglichen Emission von Cooperpaare nehmen. Aufgrund der erstmaligen Untersuchung gilt es hier zunächst ihre Signatur zu bestimmen. Nach dieser wurde auf Grundlage der Vorhersagen der Theorie in verschiedenen Spektren gesucht. Abschließend folgt eine Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick auf Basis der neu gewonnen Erkenntnisse.

2. Theorie

Bei der theoretischen Beschreibung eines Festkörpers geht man davon aus, dass dieser in einer kristallinen Form vorliegt. Das bedeutet, dass es eine kleinste, sich periodisch wiederholende Anordnung von Atomen gibt. Diese wird als *Einheitszelle* bezeichnet. Sie besteht üblicherweise aus wenigen Atomen und schon mit der Untersuchung dieser Einheitszelle und ihrer Gitterstruktur lassen sich sehr weitreichende Aussagen über die Eigenschaften des Materials machen. Abbildung 2.1 links zeigt die Einheitszelle von Blei, einen Würfel mit je einem Bleiatom in den Ecken und an den Mittelpunkten der Seitenflächen.

Analog dazu lässt sich das Material im Impulsraum, dem reziproken Raum, beschreiben. Beide Räume können ineinander überführt werden und auch für quantenmechanische Rechnungen kann der geeignete Raum gewählt werden. Werden die Gitterabstände im Ortsraum durch Vektoren $a_{1,2,3}$ beschrieben, so lassen sich die Vektoren des reziproken Raums nach der Vorschrift

$$b_{1,2,3} = \frac{2\pi}{V} a_{2,3,1} \times a_{3,1,2} \quad (2.1)$$

berechnen. Ein dreidimensionale Abbildung der reziproken Einheitszelle von Blei ist in Abbildung 2.1 rechts gezeigt. Sie wird auch als erste *Brillouinzone* bezeichnet.

Mit der Spektroskopie von Photoelektronen ist es möglich sowohl den Orts- als auch den Impulsraum zu untersuchen, auch wenn die Ergebnisse zunächst immer im Impulsraum, als Impulse von Elektronen, vorliegen. Untersucht man Elektronen, die von lokalisierten Zuständen in der Nähe der Ionenrümpfe starten, so erhält man aus deren Beugungsmustern Information über die Gitterstruktur. Analysiert man dagegen Elektronen aus dem äußersten Band, wo die Elektronen delokalisiert von ihren ursprünglichen Mutteratomen sind, ergibt sich daraus die elektronische Struktur des Materials. Sie wird beschrieben durch die Bandstruktur, d.h. den elektronischen Zuständen der Elektronen charakterisiert durch ihre Energie E und den dazugehörigen Wellenvektor \vec{k} . Insbesondere der Bereich der am höchsten besetzten Energiezustände ist dabei von größtem Interesse. Denn nur hier gibt es in der Nähe freie Energiezustände und sämtliche Zustandsänderungen müssen daher in diesem Bereich geschehen.

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten theoretischen Modelle, die zur Beschreibung der elektronischen Zustände verwendet werden, zusammengefasst werden. Die Ergebnisse dienen später zur Interpretation der Messdaten. Es bietet sich an, das Kapitel in zwei Hauptabschnitte zu unterteilen. Der erste beschäftigt sich mit dem Bändermodell und den wichtigsten theoretischen Modellen zu dessen Beschreibung. Die elektronischen Zustände im Festkörper sind das Ergebnis von Viel-Teilchen-Wechselwirkungen. Es müssen geeignete Näherungen gefunden werden, um diese adäquat zu beschreiben. Hier findet sich die Ursache, warum die Photoelektronenspektroskopie eine so erfolgreiche Methode auch zur Untersuchung von Elektronenkorrelationen geworden ist, obwohl sie nur ein einzelnes Elektron untersucht. Um die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen beschreiben zu können, wird das komplizierte Viel-Teilchen-Problem auf ein Ein-Teilchen-Problem in einem effektiven Potential zurückgeführt. Das Elektron erhält eine kleine Zustandsänderung aufgrund der mit ihm wechsel-

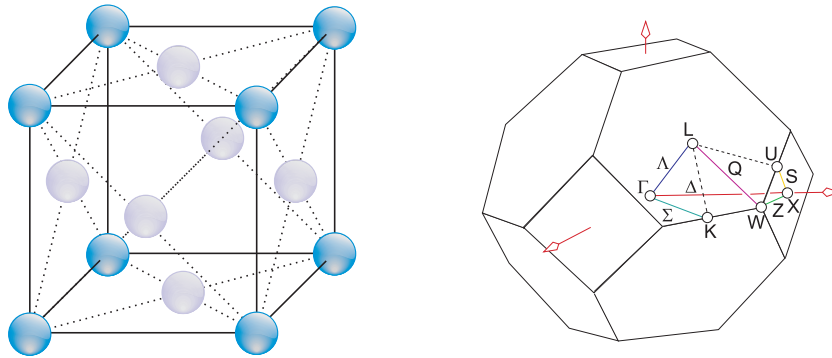


Abbildung 2.1.: Struktur im realen und reziproken Raum eines Bleikristalls. Links: Kristallstruktur eines fcc-Gitters. An allen Endpunkten und den Mittelpunkten der Flächen eines Quadrates befindet sich ein Bleiatom. Zur besseren Übersicht sind die Atome an den Flächenmittelpunkten heller gezeichnet. Rechts: Dreidimensionale Darstellung der ersten Brillouinzone eines fcc-Gitters. Zusätzlich sind die Hochsymmetrierichtungen gekennzeichnet. Bandstrukturen werden in der Regel entlang dieser Linien angegeben. Entnommen aus [AM76].

wirkenden Nachbarn. In dieser Zustandsänderungen sind alle Korrelationseffekte enthalten und diese können mit der Photoelektronenspektroskopie gemessen werden. Die Theorie der Photoemission beschreibt dann, wie sich der intrinsische Zustand der Elektronen durch den Photoemissionsprozess auf die spektroskopierten Elektronen abbildet. Dies bildet den zweiten Hauptabschnitt des Kapitels. Dazu gehört die relativ neue Untersuchungsmethode der Doppelpemission, welche die experimentelle Grundlage dieser Arbeit lieferte. Es werden darin nur Elektronenpaare betrachtet, die durch ein Photon emittiert wurden. Die Ursache ihrer Emission ist dabei die Wechselwirkung zwischen ihnen. Liegt keine Wechselwirkung vor, kann keine Doppelpemission stattfinden. Sie bietet daher einen viel direkteren Blick auf Korrelationseffekte als die indirekte Messung der elektronischen Strukturänderung.

2.1. Bändermodell

Ausgangsbasis für die Beschreibung der elektronischen Zustände eines Festkörpers ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

Ziel ist es, die Lösung eines Eigenwertproblems für ein Viel-Teilchen-System aus Elektronen und Atomkernen anzugeben. Die Energieeigenwerte E mit den zugehörigen Wellenfunktionen ψ , abhängig vom Wellenvektor \vec{k} , beschreiben dann die Bandstruktur.

Bei der Lösung der Wellenfunktion der Elektronen kann die periodische Struktur des Festkörpers ausgenutzt werden. Die Lösung muss eine bestimmte Form haben, da das Gitterpotential invariant bei Verschiebung um den Translationsvektor \vec{T} des Gitters sein muss, d.h. $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T})$. Dies wurde von F. Bloch bewiesen [Blo28] und so werden diese Wellenfunktionen als Bloch-Funktionen bezeichnet:

$$\psi(\vec{r}) = u_k(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.3)$$

Sie entsprechen einer ebenen Welle multipliziert mit einer Funktion $u_k(\vec{r})$, welche die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter besitzt. Daraus folgt, dass es ausreicht, die Bandstruktur in der ersten Brillouinzone zu betrachten. Denn da die Bandstruktur selber eine periodische Funktion von \vec{k} ist, kann jeder Vektor \vec{k} außerhalb der ersten Brillouinzone durch Addition eines reziproken Gittervektors in die erste Zone überführt werden.

Der Hamiltonoperator H für Gleichung 2.2 lässt sich zunächst einfach aufschreiben [Cot02]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.4)$$

Dabei wird die Masse der Elektronen mit m_e , die der Ionenrümpfe mit M bezeichnet, sowie die Ortsvektoren der Elektronen mit \vec{r} bzw. die der Rümpfe mit \vec{R} . Die Kernladungszahl der Atome wird mit Z angegeben. Die Summation erfolgt jeweils über alle Teilchen und der Hamiltonoperator liefert somit die vollständige Beschreibung des Systems unter der Annahme, die Wechselwirkung aller Teilchen geschehe auf Basis der Coulombkraft. Die ersten beiden Terme enthalten die kinetischen Energien der Kerne und der Elektronen. Die folgenden Terme beschreiben die Wechselwirkung der Kerne mit den Elektronen, sowie der Kerne und der Elektronen untereinander. Da die Gleichung nicht lösbar ist, müssen geeignete Näherungen gefunden werden, um die elektronischen Zustände beschreiben zu können.

Als erste Näherung können die Kernpositionen als starr angenommen werden, da die Elektronenmasse wesentlich geringer als die Masse der Kerne ist. Die Elektronen reagieren nahezu unmittelbar auf Veränderungen der Kernposition und so können sie als zeitlich konstantes Potential in die Schrödingergleichung für die Wellenfunktion der Elektronen eingehen. Dies wird als *adiabatische Näherung* oder *Born-Oppenheimer-Näherung* [BO27] bezeichnet und für alle folgenden Modelle verwendet. Lediglich für die Beschreibung der Supraleitung ist diese Näherung nicht geeignet. Hier vermittelt die Schwingung der Kerne gerade die anziehende Kraft der beiden Elektronen.

Der Hamiltonoperator aus Gleichung 2.4 vereinfacht sich durch die Born-Oppenheimer-Näherung erheblich. Es bleiben die Terme der kinetischen Energie der Elektronen T , ihre potentielle Energie in einem nun konstanten Potential V und die potentielle Energie V_{ee} aufgrund der Wechselwirkung der Elektronen untereinander:

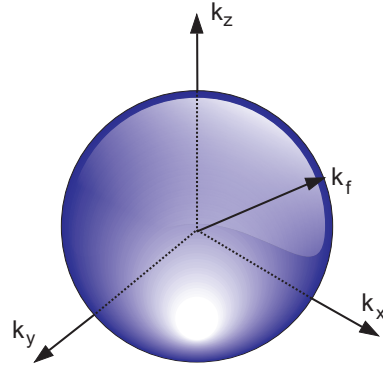
$$H = T + V + V_{ee} \quad (2.5)$$

Alle weiteren Näherungen betreffen also die Wechselwirkung der Elektronen. Die einfachste Näherung wäre es daher diese nicht zu berücksichtigen. Was auf den ersten Blick widersprüchlich erscheint, ist aufgrund der Abschirmung der Elektronen im Festkörper für erstaunlich viele Berechnungen gut geeignet. Man kann aufgrund dieser Näherung einige grundlegende Phänomene erklären und sie wird als Ausgangsbasis für die allgemeine Theorie der Doppelphotoemission verwendet. Daher soll sie im folgenden kurz zusammengefasst werden. Sie beschreibt die Elektronen als freie, nicht miteinander wechselwirkende Teilchen und wird Modell eines *freien Elektronengases* oder auch *Jellium-Modell* genannt.

2.1.1. Freies Elektronengas

Es wird angenommen, dass nur die Valenzelektronen eines jeden Atoms sich frei durch den gesamten Festkörper bewegen können, sie bilden das Leitungsband. Die positiv geladenen

Abbildung 2.2: Fermifläche in der einfachsten Näherung, dem freien Elektronengas. Alle Zustände werden beginnend mit dem kleinsten \vec{k} aufgefüllt. Die am höchsten besetzten Zustände bilden eine Kugeloberfläche, die Fermifläche. Vektoren auf dieser Fläche werden mit \vec{k}_f bezeichnet.



Rümpfe bilden eine positive, gleichmäßig verschmierte Ladungsverteilung, welche die negative Ladungsverteilung des Elektronengases gerade kompensiert. Diese positive Ladungsverteilung liefert ein anziehendes Potential, welches die Elektronen innerhalb des Kastens hält. Diese lassen sich also als freie Teilchen in einem Kasten der Länge L beschreiben. Die Periodizität wird hier vorerst wieder aufgegeben. Die Schrödingergleichung für dieses System

$$H\psi(\vec{r}) = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.6)$$

kann dann auch mit der Gleichung des freien Teilchens

$$\psi(\vec{r}) \sim e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.7)$$

gelöst werden. Die Energieeigenwerte sind:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.8)$$

Dies gilt unter der Bedingung, dass jede Komponente des Wellenvektors die Form

$$k_{x,y,z} = \frac{2\pi n_{x,y,z}}{L} \quad (2.9)$$

besitzt. Die Zustände können nun beginnend mit dem niedrigsten gemäß dem Pauli-Prinzip mit zwei Elektronen unterschiedlichen Spins gefüllt werden. Alle Zustände in dem von k_x, k_y, k_z aufgespannten Raum liegen innerhalb einer Kugel und die am höchsten besetzten Zustände bilden die Kugeloberfläche mit dem Wellenvektor k_f , die sogenannte *Fermifläche* (siehe Abbildung 2.2). Die Energie dieser Elektronen wird als *Fermienergie* bezeichnet und berechnet sich durch Einsetzen des Fermi-Wellenvektors k_f in Gleichung 2.8.

Der Wert von k_f für ein bestimmtes Material hängt lediglich von der Elektronenkonzentration ab, denn ein einzelner Zustand nimmt nach Gleichung 2.9 das Volumen der Größe $(2\pi/L)^3$ ein und deren Summe muss sich in einer Kugel der Größe $4\pi k_f^3/3$ befinden. Daraus folgt:

$$k_f = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 n}{V}} \quad (2.10)$$

Für Blei liegen diese Werte bei $k_f = 1,57 \text{ \AA}^{-1}$ und $E_f = 9,37 \text{ eV}$ [Kit05].

Alle diese Betrachtungen gehen von einem N-Elektronensystem ohne Einfluss der Temperatur aus. Berücksichtigt man diese, so nimmt ein Teil der Elektronen zusätzliche kinetische

Energie auf. Das ist aber nur in der Nähe der Fermikante möglich, denn nur dort gibt es freie Zustände. Es werden also ein Teil der vormals unbesetzten Zustände besetzt und einige der besetzten Zustände bleiben unbesetzt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür wird durch die *Fermi-Dirac-Verteilung*

$$f(E) = \frac{1}{e^{E-E_f/k_B T} + 1} \quad (2.11)$$

beschrieben. Sie ist sichtbar in jeder Photoemissionsmessung. Denn da es sich dabei immer auch um eine Messung der Zustandsdichte handelt, erscheint die Fermikante bei allen Metallen im Energiespektrum. Ihre Form ist immer gleich der Zustandsdichte gefaltet mit der Fermi-Dirac-Verteilung bei der entsprechenden Temperatur des Materials. Mit ausreichender Energieauflösung lässt sich so die Temperatur der Probe bestimmen, oder bei bekannter Temperatur, die Funktion mit einer Gaussfunktion falten und so die Auflösung bestimmen.

2.1.2. Abschirmung der Elektronen

Der Grund, warum das Jellium-Modell so gut funktioniert, liegt in der Abschirmung der Elektronen untereinander begründet. Abschirmung bedeutet hier zweierlei. Zum einen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in der Nähe eines zweiten gegenüber dem Fall nicht-wechselwirkender Teilchen verringert. Zum zweiten folgt daraus eine Änderung des Potentials, welches dieses Teilchen erzeugt. Zwei Beiträge verursachen diesen Effekt:

- die klassische elektrostatische Abstoßung und
- die Austauschwechselwirkung aufgrund des Pauli-Prinzips.

Um die elektrostatische Abstoßung einzubeziehen, schlugen Thomas [Tho27] und Fermi [Fer28] ein Modell vor, welches auf den Versuch der Annäherung der Gesamtwellenfunktion verzichtet und nur von der Elektronendichteverteilung ausgeht. Aus dieser kann über ein Variationsprinzip beispielsweise die Gesamtenergie des Systems bestimmt werden. Dieses Prinzip lieferte damit die Grundlage für die spätere Dichtefunktionaltheorie.

Für die Behandlung der Abschirmung geht man von einer homogenen Elektronenkonzentration aus und untersucht die Veränderung in der Umgebung einer negativen Störladung [Sla34]. Diese bewirkt zunächst eine lokale Erhöhung der Zustandsdichte, was wiederum eine Erhöhung des Ferminiveaus zur Folge hätte. Das Ferminiveau muss aber an allen Stellen des Festkörpers gleich sein und so fließen Elektronen in der Nähe der Störladung ab, es bildet sich eine positive Raumladung in deren Nähe aus. Als Resultat befinden sich dort weniger negative Ladungsträger als bei nicht-wechselwirkenden Teilchen. Dies hat nach außen ein verändertes Potential zur Folge, die negative Ladung wirkt schwächer auf entfernte Ladungen. Die Reichweite der Abschirmung r_{TF} wird als Thomas-Fermi-Abschirmlänge bezeichnet. Das veränderte Potential $V(r)$ entspricht im Grenzfall $r_{TF} \rightarrow 0$ dem einer Punktladung [IL09]:

$$V(r) \sim -\frac{e^{-r/r_{TF}}}{r} \quad (2.12)$$

Die Austauschwechselwirkung hat qualitativ den gleichen Effekt. Zwei Elektronen dürfen sich nicht im gleichen Zustand in unmittelbarer Nähe befinden. Die Wahrscheinlichkeit P , dass sich zwei Elektronen mit gleichem Spin im Abstand r befinden, wurde von Wigner und Seitz berechnet [WS33]. Mit der Variablen $x = k_f r$ wird die Gleichung sehr einfach:

$$P(x) = 1 - \left(3 \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3} \right)^2 \quad (2.13)$$

Die Wahrscheinlichkeit wird Eins, wenn sich die Elektronen weit voneinander entfernt befinden und Null bei verschwindendem Abstand. Die entsprechende Funktion für Elektronen ungleicher Spins ist natürlich immer Eins.

Aus den beiden Annahmen folgt, dass jedes Elektron ein Loch in der Ladungsdichte in seiner unmittelbaren Nähe verursacht. Dieser Effekt wird als *Austausch-Korrelationsloch* oder *Korrelationsloch* bezeichnet. Man kann Loch und Elektron auch als ein Quasiteilchen auffassen, welches nach außen elektrisch neutral erscheint. Dadurch verhalten sich Elektronen so, als sei die Coulomb-Wechselwirkung zwischen ihnen abgeschaltet.

2.1.3. Näherungsmethoden

Obwohl die Abschirmung das freie Elektronengas zu einem so erfolgreichen Modell macht, ist die Beschreibung des Festkörpers ohne die Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen natürlich unzureichend. Effekte wie Supraleitung oder Magnetismus sind nur unter Einbeziehung der Wechselwirkung von Elektronen untereinander zu erklären. Um diese geeignet zu beschreiben, gibt es eine Vielzahl von Methoden, von denen hier die wichtigste etwas ausführlicher dargestellt werden soll. Die Gemeinsamkeit fast aller Ansätze ist es, die komplizierten Vielteilchen-Wechselwirkungen auf ein Ein-Teilchen-Problem in einem effektiven Potential abzubilden. Elektronen sind dann nicht mehr als isolierte Teilchen zu verstehen, sondern sie bewegen sich in einem Potential, das durch die Wechselwirkung aller Elektronen untereinander bestimmt wird. Sie werden üblicherweise als Quasiteilchen bezeichnet, wobei dieser Begriff auch in anderen Zusammenhängen unterschiedlich verwendet wird (siehe vorheriger Abschnitt 2.1.2). Die Bezeichnung kann zudem etwas irreführend sein, handelt es sich doch hier noch immer um Elektronen und wenig überraschend ist die Gesamtdichte der Quasiteilchen identisch mit der Elektronendichte.

Die am häufigsten verwendeten Methoden für Bandstrukturrechnungen gründen auf der *Dichtefunktionaltheorie* oder *DFT*. Ließe sich der Erfolg einer Methode anhand der Anzahl der Zitate ihrer (Erst-)Veröffentlichung messen, wäre die Dichtefunktionaltheorie die mit Abstand erfolgreichste physikalische Theorie. Die beiden grundlegenden Veröffentlichungen nehmen Platz eins [KS65] und zwei [HK64] in der Liste der am meisten zitierten Veröffentlichungen ein [Red04]. Sie gibt zunächst nur eine allgemeine Beschreibung, wie der Grundzustand eines Systems wechselwirkender Teilchen gefunden werden kann und ist damit eine Theorie des elektronischen Grundzustandes. Über angeregte Zustände des Systems können keine Aussagen getroffen werden. Für die genaue Beschreibung der Wellenfunktionen und damit zusammenhängend der Form des Potentials, müssen weitere Näherungen gefunden werden. Verschiedene Formen der *Linear-Muffin-Tin-Orbital-Methode* (LMTO) werden häufig angewandt. Sie wurden auch in den für diese Arbeit verwendeten Programmen für die Berechnung der Bandstruktur und der Fermiflächen genutzt.

Hartree-Fock und DFT

Die Dichtefunktionaltheorie basiert auf zwei Theoremen die von Hohenberg und Kohn [HK64] aufgestellt wurden:

- Alle Aspekte der elektronischen Struktur eines Systems wechselwirkender Elektronen in einem äußeren Potential $V(\vec{r})$ werden vollständig durch die elektronische Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ bestimmt. Der Erwartungswert jeder Observable ist ein eindeutiges Funktional der

elektronischen Grundzustandsdichte.

- Die Grundzustandsenergie eines Gases wechselwirkender Elektronen ist ein eindeutiges Funktional von $\rho(\vec{r})$. Dieses Funktional ist zunächst unbekannt, nimmt aber sein Minimum bei der richtigen Ladungsdichte an. Das bedeutet, dass es ein Variationsprinzip gibt, mit dem die Ladungsdichte bestimmt werden kann.

Dies ist zunächst nur eine Umformulierung des Problems. Allerdings hat sie wichtige Folgen. Es muss nun nicht mehr die Gesamtwellenfunktion betrachtet werden, um die Grundzustandsenergie zu berechnen, sondern es reicht aus, eine Lösung für die Ladungsdichte zu finden. Darüber hinaus wird angegeben, wie diese Lösung grundsätzlich gefunden werden kann. Entscheidend ist nun, ob es gelingt approximativ das Funktional zu finden. Kohn und Sham [KS65] fanden 1965 ein exaktes Funktional der Grundzustandsenergie, welches der Hartree-Näherung sehr ähnlich ist. Diese wird häufig in der Atom- und Molekülphysik verwendet, besitzt aber im Bezug auf Festkörper einige gravierende Nachteile. Es lohnt sich aber ausgehend von ihr die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zur DFT zu untersuchen.

Die Hartree-Näherung liefert eine selbstkonsistente Lösung der Wellengleichungen. Man geht davon aus, dass sich jedes Elektron unabhängig im mittleren elektrostatischen Feld aller anderen Elektronen und dem elektrostatischen Potential der Kerne bewegt. Das elektrostatische Potential $V_H(\vec{r})$ aufgrund der Ladungsdichte $\rho(\vec{r})$ wird durch die Poisson-Gleichung bestimmt und das effektive Potential, das jedes einzelne unabhängige Elektronen spürt, lautet dann

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (2.14)$$

wobei $V_N(\vec{r})$ das elektrostatische Potential der Kerne beschreibt. Aus der Lösung der Schrödingergleichung wird dann die neue Ladungsdichte berechnet:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j \text{ besetzt}} \psi_j(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}) \quad (2.15)$$

Die eingegebene Ladungsdichte wird nun so lange variiert, bis sie mit der aus den besetzten Zuständen erhaltenen Ladungsdichte übereinstimmt. Nach den Kohn-Hohenberg-Theoremen lässt sich das Hartree-Problem auch formulieren, indem man von der Gesamtenergie des Systems als Funktional der Ladungsdichte ausgeht und dann die Energie bezüglich der Ladungsdichte minimiert. Beide Vorgehensweisen liefern exakt dieselbe Information über das System. Dies ist insofern überraschend, da man intuitiv vermuten könnte, die Wellenfunktion enthalte mehr Information, als die Ladungsdichte. Die Gesamtenergie des Grundzustandes wird in dieser Formulierung der Hartree-Näherung wie folgt ausgedrückt:

$$E_G[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

mit der kinetischen Energie $T[\rho(\vec{r})]$ der Elektronen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem von Kohn und Sham [KS65]

$$E_G[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_N(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_H(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

so fällt auf, dass diese Gleichung nur einen zusätzlichen Term $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ enthält. Er beschreibt eine Energiekorrektur, welche durch das Austausch-Korrelations-Loch hervorgerufen wird. Wie gesehen, stecken in diesem Term alle komplizierten Viel-Teilchen-Wechselwirkungen und seine Näherung ist für die Anwendbarkeit der Dichtefunktionaltheorie auf ein konkretes

Problem entscheidend. Die Hartree-Näherung, welche die Energiekorrektur nicht berücksichtigt, liefert aus diesem Grund für Festkörper in der Regel nur sehr schlechte Ergebnisse. Die Frage ist also, wie das Funktional E_{XC} für räumlich veränderliche Ladungsdichten angenähert werden kann.

Für ein Jellium mit gleichförmiger Elektronendichte kann die Austausch-Korrelations-Energie in jeder gewünschten Genauigkeit berechnet werden. Um sie aber auf eine ungleichförmige Elektronendichte anwenden zu können, macht man die sogenannte Lokale-Dichte-Näherung (*local density approximation*, LDA). In dieser Näherung wählt man ein Volumenelement im Festkörper. Man nähert die Austausch-Korrelations-Energie dieses Volumenelements durch die Austausch-Korrelations-Energie im Volumenelement eines Elektronengases mit konstanter Dichte an. Dies ist eine Näherung, weil nicht berücksichtigt wird, dass sich die Ladungsdichten im Festkörper von einem Volumenelement zum nächsten ändern. Dennoch ist die Lokale-Dichte-Näherung außerordentlich erfolgreich und wird in nahezu allen Dichtefunktionalrechnungen benutzt.

Lineares Muffin-Tin Orbitalpotential

Nach der Verwendung der Dichtefunktionaltheorie ist aber die Frage nicht beantwortet, wie die Wellengleichungen genau aussehen. Die zu lösende Schrödingergleichung hat nun die Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + V_{XC} \right) \psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \quad (2.18)$$

in der Korrelationen und Wechselwirkungen der Elektronen durch den Term V_{XC} in einer geeigneten Näherung, wie der LDA, behandelt werden. Es muss eine geeignete Basisfunktion ψ^b mit P Elementen gefunden werden, in der sich die Wellengleichungen darstellen lassen.

$$\psi_i = \sum_{p=1}^P c_p^i \phi_p^b \quad (2.19)$$

Diese Basis ist zunächst unendlich. Da sich damit nicht rechnen lässt, muss sie begrenzt werden und zwar in einer Form, die effizient und geeignet ist. Ein möglicher Ansatz ist es, ebene Wellen als Basis zu verwenden. Denn für eine beliebige Eigenfunktion ψ_k^n eines periodischen Hamiltonoperators folgt nach dem Blochschen Theorem

$$\psi_k^n = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}}^{\vec{k},n} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}} \quad (2.20)$$

mit den Basisfunktionen $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}}$ als ebene Wellen. Die Zustände i werden hier durch die Quantenzahlen n und den Wellenvektor \vec{k} beschrieben, die Periodizität des Gitters durch \vec{K} . Ein Ansatz wäre, diese ebenen Wellen einfach bis zu einem maximalen Wellenvektor \vec{k} zu beschränken und so das Problem zu begrenzen. Aber auch dann wäre es noch nicht lösbar, wenn es nicht irgendeine Näherung für die Form des Potentials gibt.

Verwendet man ebene Wellen, so oszillieren die Wellenfunktionen in der Nähe des Atoms am stärksten. Diese Bereiche können durch ein Pseudopotential ersetzt werden, wodurch die Wellenfunktion angepasst wird und somit nur noch wenige ebene Wellen benötigt werden. Ebenso kann der Raum unterteilt werden in kugelförmige Potentiale in der Nähe der Atome

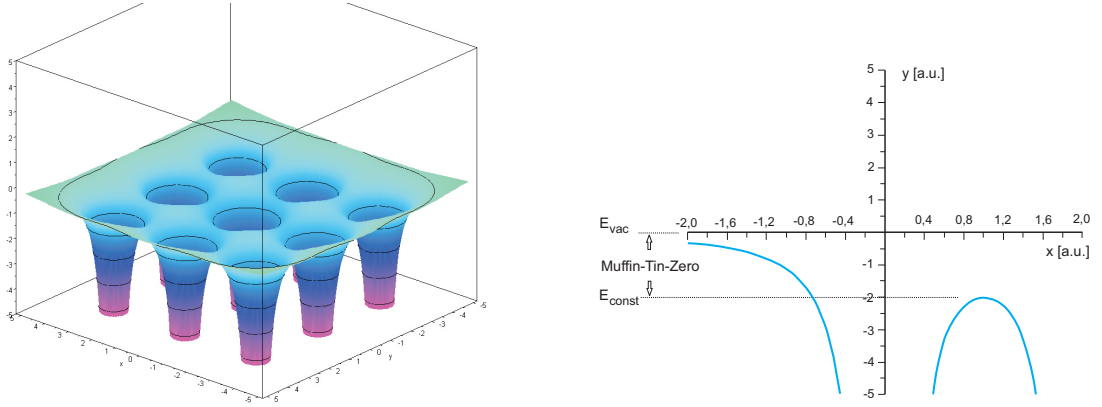


Abbildung 2.3.: Links: Darstellung eines Muffin-Tin-Potentials aus der Überlagerung von $1/r$ -Potentials. Rechts: Eindimensionale Darstellung des Potentialverlaufs. Der Abstand des konstanten Potentials zum Vakuumlevel wird als Muffin-Tin-Zero bezeichnet.

und ein konstantes Potential in den Zwischenräumen. Es gibt dann hinsichtlich der genauen Form des Potentials und ob die Potentiale überlappen oder nicht unterschiedliche Verfahren. Sie können aber alle zu der Familie der *Linearen Muffin-Tin-Orbital-Methode* (LMTO) gezählt werden. Der Name stammt aus der Ähnlichkeit der Visualisierung der Potentiale mit einem Muffin-Blech. Aus der Definition ergibt sich die Bezeichnung des *Muffin-Tin-Zero* als Abstand des konstanten Potentials zum Vakuumlevel (siehe Abbildung 2.3).

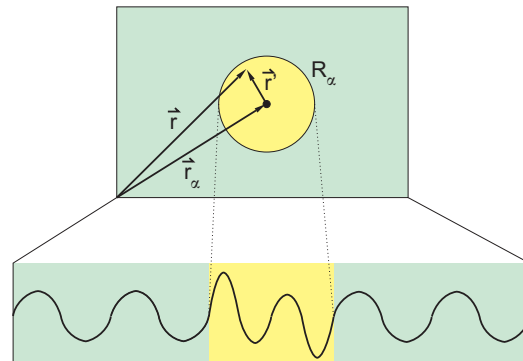
Eine häufig verwendete Variante der LMTO-Methode, mit der sich die Wellenfunktionen berechnen lassen, nennt sich *erweiterte ebene Wellen* (Augmented Plane Waves, APW). In dieser Näherung wird das Potential innerhalb einer Kugel mit Radius R_s behandelt wie das eines freien Atoms. Außerhalb des Radius entsprechen die Wellenfunktionen der von freien Elektronen (Abbildung 2.4). Eine dieser Wellen kann wie folgt beschrieben werden:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}-\vec{K})\vec{r}} & \text{für } \vec{r} > R_s \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \text{für } \vec{r} < R_s \end{cases} \quad (2.21)$$

Hier ist V das Volumen einer Einheitszelle. Der Ort innerhalb der Kugel α wird immer relativ zur ihrer Mitte $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_{\alpha}$ gemessen. Die Länge von \vec{r}' wird mit r' und seine Richtung in sphärischen Koordinaten θ', ϕ' mit \hat{r}' bezeichnet. Y_m^l sind die Kugelflächenfunktionen. u_l^{α} sind Lösungen des radialen Teils der Schrödingergleichung für ein freies Atom α . Für $r \rightarrow \infty$ verschwinden diese. Im Festkörper gilt dies nicht, so dass für jede Energie E eine numerische Lösung gefunden werden muss. Da es beim Übergang vom Innern der Kugel nach außen keine Diskontinuitäten in der Wellenfunktion geben kann, muss es an der Grenze eine Anpassung geben. Dadurch wird der Parameter $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ eindeutig festgelegt.

Eine Anschauung der Wellenfunktionen einer APW-Näherung bietet Abbildung 2.4. Die Wellen laufen als ebene Wellen durch eine Einheitszelle. Treffen sie entlang ihres Weges auf ein Atom, ändert sich die Oszillation innerhalb der Muffin-Tin-Kugel. Nichtsdestotrotz passen sich die Funktionswerte beim Übergang nahtlos an.

Abbildung 2.4: APW-Näherung als eine Variante einer LMTO-Methode. Die Form des Potentials der Atome innerhalb einer Einheitszelle wird als Kugel angenommen. Innerhalb eines Radius R_α verhält sich die Wellenfunktion wie die eines Elektrons in einem Atom, außerhalb wie die eines freien Elektrons. Die Übergänge müssen entsprechend angepasst werden.



2.1.4. Bandstruktur und Fermiflächen

Mit diesen Näherungen lässt sich nun die Bandstruktur berechnen. Dies erfolgt üblicherweise entlang der Hochsymmetrieachsen des Kristalls. Sie lassen sich Abbildung 2.1 entnehmen. Die wichtigsten Bänder von Blei sind in der Abbildung 2.5 gezeigt. Sie wurden mit dem Programm *MStudio MindLab 7.0 Professional* der University of California at Davis berechnet [Min]. Die beiden Innerschalenzustände des 5d-Niveaus liegen 18 eV bzw. 20,5 eV unterhalb der Fermikante und sind entsprechend an den Atomrümpfen lokalisiert. Daher zeigen sie erwartungsgemäß so gut wie keine Dispersion. Darüber liegen die Bänder die sich aus s- und p-Elektronen bilden. Zwischen ihnen gibt es eine Bandlücke von etwas mehr als drei Elektronenvolt. Zwei Bänder kreuzen die Fermikante, so dass es ebenso zwei Fermiflächen geben wird.

Es gibt für die Konstruktion der Fermifläche verschiedene einfache Konstruktionsmethoden, die ohne Bandstrukturrechnung auskommen und gute Ergebnisse liefern. So geht beispielsweise Harrison von einem freien Elektronengas aus, bei dem die Fermifläche zunächst eine Kugel ist, deren Radius von der Elektronenkonzentration abhängt [Har59]. Diese Kugeln werden an jedem Gitterpunkt gezeichnet und Punkte im \vec{k} -Raum, die innerhalb einer der Kugeln liegen, entsprechen einem besetzten Zustand in der ersten Brillouinzone. Liegen Punkte innerhalb von zwei Kugeln, entsprechen sie besetzten Zuständen in der zweiten Brillouinzone. Berücksichtigt man nun Energielücken an den Zonengrenzen und die Tatsache, dass die Fermifläche die Zonengrenze fast immer senkrecht schneidet, so lassen sich für viele Materialien qualitative Fermiflächen finden. Eine ausführliche Betrachtung und der Vergleich mit Messergebnissen von Blei findet sich in der Doktorarbeit von S. Voss [Vos11].

Um eine genauere Abbildung der Fermifläche zu erhalten, müssen jedoch Bandstrukturrechnungen genutzt werden. Die in Abbildung 2.6 gezeigte Fermifläche von Blei wurde aus der *3D VRML Fermi Surface Database* entnommen [Dat]. Dazu wurden zunächst die Bänder in allen Raumrichtungen berechnet, danach die Punkte an der Fermikante ausgewählt und in einem 3D-Format gespeichert. Wie erwartet gibt es zwei Fermiflächen (hier in gelb und violett dargestellt).

2.2. Supraleitung

Als Supraleitung wird eine Phase bei niedrigen Temperaturen bezeichnet, der sich durch zwei Merkmale charakterisieren lässt:

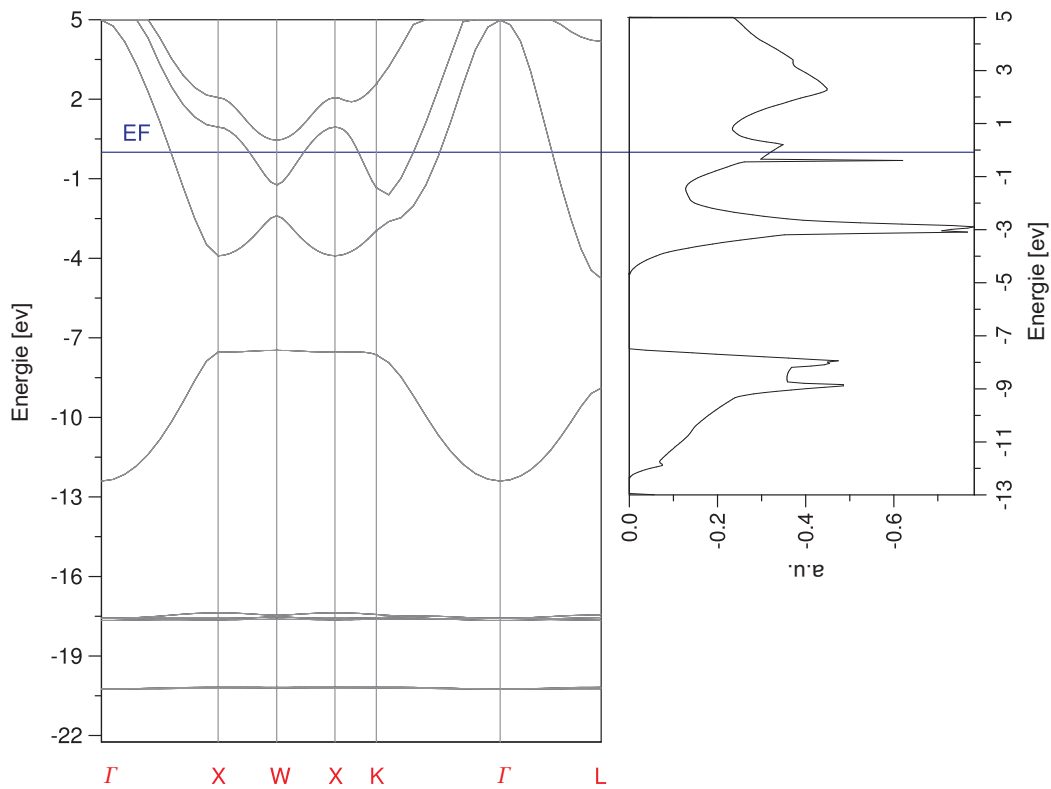


Abbildung 2.5.: Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) um die Fermikante von Blei berechnet mit dem Programm MStudio Professional [Min]. Flache Bereiche der Bandstruktur liefern den größten Beitrag zur Zustandsdichte. Trotzdem lässt diese sich nicht ohne weiteres aus der Bandstruktur übertragen, da sie das Integral über die gesamte Brillouinzone und nicht nur über wenige Hochsymmetriepfade ist. Aufgrund der geringen Breite der Innerschalenzustände ist ihre Zustandsdichte ein scharfer Peak und wurde hier nicht betrachtet.

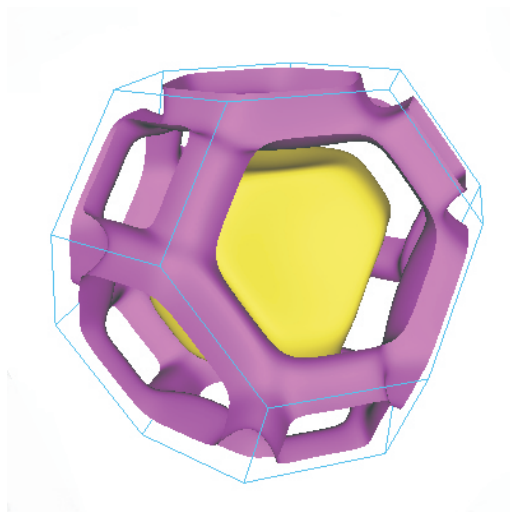


Abbildung 2.6: Fermiflächen von Blei in der ersten Brillouinzone. Da zwei Bänder die Fermienergie schneiden, gibt es zwei Fermiflächen (in gelb und violett dargestellt). Die Datenpunkte wurden mit einem Tight-Binding-Ansatz berechnet. Entnommen aus der 3D Fermi Surface Database [Dat].

- Der Stromtransport ist in der supraleitenden Phase verlustfrei; das Material wird ein idealer Leiter.
- Die magnetische Induktion im Inneren eines Supraleiters ist Null; er verhält sich wie ein idealer Diamagnet. Äußere Felder werden aus der Probe verdrängt.

Zuerst wurde die Eigenschaft der verlustfreien Leitung des Stroms durch Kamerlingh Onnes 1911 entdeckt [KO11], welcher die Supraleitung ihren Namen verdankt. Zwanzig Jahre später fanden Meissner und Ochsenfeld [MO33] die diamagnetische Eigenschaft.

Mit der Entdeckung der Supraleitung begann die Suche nach einer Theorie, die diesen neuen Zustand der Materie korrekt beschreibt. Es dauerte mehr als 40 Jahre, bis das Phänomen theoretisch erklärt werden konnte. Bardeen, Cooper und Schrieffer beschrieben in ihrer *BCS-Theorie* [BCS57], wie Elektronen im supraleitenden Zustand paarweise zu Cooperpaaren kondensieren und eine kohärente Materiewelle mit wohldefinierter Phase bilden. Aus dieser Theorie wurde die höchstmögliche Sprungtemperatur mit 30 K berechnet. Umso überraschender war es, als J.G. Bednorz und K.A Müller Supraleitung in Kupferoxiden fanden [BM86], die innerhalb eines Jahres nach ihrer Entdeckung zu Verbindungen mit Sprungtemperaturen von 80 K führten [WAT⁺87]. Es existieren verschiedene theoretische Ansätze, diese Hochtemperatursupraleitung zu erklären, allerdings ist der Mechanismus, mit dem sich die Cooperpaare binden sehr umstritten. Daher wird im folgenden nur auf die für diese Arbeit relevante Paarung im Rahmen der BCS-Theorie eingegangen.

2.2.1. Die Cooper-Paarung

Die Träger des supraleitenden Stroms sind gebundene Elektronenpaare, sogenannte *Cooperpaare*. Sie bilden sich durch eine schwache anziehende Kraft zwischen Elektronen in der Nähe der Fermikante. Vermittelt wird diese Kraft durch das Ionengitter. Man kann dies bereits in einem qualitativen Bild verstehen, denn fliegt ein Elektron durch das Gitter, polarisiert es dieses. Das bedeutet, dass in sich der Nähe dieser negativen Ladung eine Anhäufung positiver Ladung befindet. Diese Ladung bewirkt eine anziehende Kraft auf andere Elektronen in Richtung des ersten Elektrons. Diese Bindung senkt die Gesamtenergie des Paares ab. In diesem einfachen Bild kommt es darauf an, wie schnell sich das Gitter polarisieren lässt, d.h. die Stärke der Polarisierung hängt wesentlich von der Eigenfrequenz des Systems und damit von der Masse der Rumpfatome ab. Tatsächlich lässt sich beobachten, dass die Sprungtemperatur mit höherer Masse abnimmt. Umgekehrt liegt die höchste theoretisch vorhergesagte Sprungtemperatur bei dem leichtesten denkbaren Stoff vor, bei Wasserstoff. Sollte seine metallische Phase existieren, läge die Sprungtemperatur bei 242 K [CPS⁺08].

Durch die Einheit der beiden Elektronen verhält sich das Paar nach außen wie ein Boson, das heißt die Gesamtheit aller Elektronenpaare kann einen gemeinsamen Zustand einnehmen. Es bildet sich über den gesamten Kristall eine kohärente Materiewelle, so dass der Stromtransport verlustfrei stattfinden kann. Die mittleren Abstände, über welche die Paar-Korrelation stattfindet, liegen zwischen 100 nm und 1000 nm. Man nennt diese Länge die BCS Kohärenzlänge ξ_0 des Cooperpaares. In einem Intervall $\pm\hbar\omega_c$ um die Fermienergie gehen die Elektronen eine Bindung ein. Da diese Bindung durch Phononen, d.h. Gitterschwingungen vermittelt wird, kann man die Frequenz mit einer charakteristischen Phononenfrequenz identifizieren, der *Debye-Frequenz* ω_c .

Man nimmt an, dass in dem obigen Intervall Paarzustände $\{\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow\}$ gleichzeitig mit einer Wahrscheinlichkeit $|u_k|^2$ unbesetzt und mit einer Wahrscheinlichkeit $|v_k|^2$ besetzt sein

können. Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung des Systems ein und wählt u und v so, dass die Energie minimal wird, so findet man [Buc04]:

$$|v_k|^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\epsilon_k - E_F}{\sqrt{|\Delta|^2 + (\epsilon_k - E_F)^2}} \right] \quad (2.22)$$

wobei $\epsilon_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ die Energie der freien Elektronen bei Abwesenheit einer Wechselwirkung ist und E_F die Fermienergie. Die Größe Δ ist gegeben durch die Summe $\Delta = -V \sum_k u_k v_k$ und ist nur im Intervall $\pm \hbar \omega_c$ verschieden von Null. Im allgemeinen ist Δ eine komplexwertige Zahl mit der reellen Amplitude Δ_0 .

In einem Intervall von $\pm \Delta_0$ um E_F sind die beiden Funktionen u_k bzw. v_k von Null beziehungsweise Eins verschieden, was bei einem nicht wechselwirkenden System nicht der Fall wäre. Das Verhältnis Δ_0/E_F beträgt bei konventionellen Supraleitern 10^{-3} , so dass man sagen kann, dass nur etwa ein Promille aller Elektronen nahe der Fermienergie an der Supraleitung teilnehmen.

Vergleicht man die (Anregungs-)Energie eines einzelnen ungepaarten Elektrons in der supraleitenden Phase mit der Energie eines Elektrons im normalleitenden Zustand, so findet man, dass diese durch

$$E_k = \sqrt{(\epsilon_k - E_F)^2 + \Delta_0^2} \quad (2.23)$$

gegeben ist. Man nennt das Elektron inklusive der Wechselwirkung Quasiteilchen. Die Änderung der Energie hat einen Einfluss auf die Ein-Teilchen-Zustandsdichte nahe der Fermikante. Man kann in einem kleinen Intervall von $\pm \Delta_0$ um die Fermienergie annehmen, dass die Zustandsdichte der nicht wechselwirkenden Elektronen, $N_n(E_F)$, konstant ist. Da nach Gleichung 2.23 die Energie der Quasiteilchen nie Null werden kann, gibt es in einem Intervall von $\pm \Delta_0$ um die Fermienergie keine Zustände (siehe Abbildung 2.7 links). Die Verteilung der Zustandsdichte nach der BCS-Theorie ergibt sich zu:

$$N_s(E) = N_n(E_F) \frac{|E - E_F|}{\sqrt{(E - E_F)^2 - \Delta_0^2}} \quad \text{für } |E - E_F| \geq \Delta_0 \quad (2.24)$$

für $|E - E_F| \leq \Delta_0$ ist $N_s(E)$ gleich Null, weshalb man $2\Delta_0$ auch die Energielücke des Systems nennt.

Die Energielücke

Die Messung der Energielücke und ihrer Lage auf der Fermifläche hat eine herausragende Bedeutung in der Photoemissionsspektroskopie. Aufgrund ihrer geringen Größe (1–3 meV) wurden jedoch die erste Vermessungen mit Absorption von Mikrowellen gemacht. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Absorption im supraleitenden Zustand deutlich zunimmt, sobald die Strahlung energiereicher ist als die Lücke. Die Absorption führt also zum Aufbrechen der Cooperpaare.

Zunächst konnten nur die Energielücken der Hochtemperatursupraleiter gemessen werden. Aufgrund ihrer starken Korrelation liegen diese im Bereich mehrerer 10 meV und stellen damit keine außergewöhnlich hohen Anforderungen an moderne Elektronenspektrometer. Mit deren Verbesserung hinsichtlich ihrer Energieauflösung gelang es später, die Energielücke auch bei konventionellen Supraleitern zu beobachten. Hier bieten sich Blei oder Niob als die Materialien

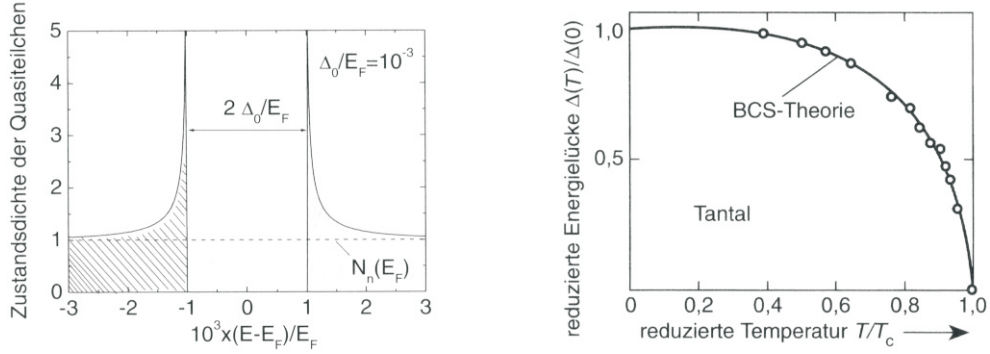


Abbildung 2.7.: Links: Normierte Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter nach der BCS-Theorie für den Fall $T = 0\text{K}$, bei einem Verhältnis Δ_0/E_F von 10^{-3} . Rechts: Temperaturabhängigkeit der Energielücke von Tantal. Beide Graphen wurden entnommen aus [Buc04].

mit hohen Sprungtemperaturen an, denn damit verbunden sind große Energielücken an der Fermikante [CYKS00, REN⁺03]. Sie kann als Maß für die Anzahl der Cooperpaare verwendet werden und es zeigt sich, dass diese stark temperaturabhängig ist (Abbildung 2.7 rechts). Dies hat erhebliche Auswirkungen auf das Experiment. Denn in der Nähe der Sprungtemperatur bilden nur wenige Cooperpaare den supraleitenden Zustand. So muss davon ausgegangen werden, dass die Probe mindestens 2K unter die Sprungtemperatur gekühlt werden muss. Hier wären bereits mehr als 70% der theoretisch möglichen Cooperpaare verfügbar.

2.3. Photoemission

Die Theorie der Photoemission beschreibt, wie ein einzelnes Elektron durch die Absorption eines Photons den Festkörper verlassen kann. Nach der Dichtefunktionaltheorie ist nun ersichtlich, warum die Photoemission eine geeignete Methode ist, auch um Viel-Teilchen-Effekte zu untersuchen, obwohl die Beobachtungsgröße nur ein einzelnes Elektron ist. Die Frage lautet nun, welchen Einfluss der Photoemissionsprozess auf die Messgrößen hat, um richtige Aussagen über den Anfangszustand des Systems machen zu können. Diese Theorie dient später als Ausgangspunkt für die Beschreibung der Doppelpemission.

2.3.1. Drei-Stufen-Modell

In dem einfachsten Modell der Photoemission, einem rein phänomenologischen Ansatz von Berglund und Spicer [BS64b], wird der Photoemissionprozess in drei Stufen unterteilt, die Anregung des Photoelektrons im Kristall, der Transport zur Oberfläche und der Austritt ins Vakuum. Über die Energieerhaltung lässt sich die Bindungsenergie der emittierten Elektronen bestimmen:

$$h\nu = E_{kin} + E_B + \Phi \quad (2.25)$$

Die Bindungsenergien E_B werden in der Festkörperphysik immer auf die Fermienergie bezogen. Sie entspricht dem Energielevel mit $E_B = 0$. Natürlich muss auch für das Herauslösen der Elektronen an der Fermikante Energie aufgebracht werden. Diese wird als Austrittsarbeit Φ bezeichnet.

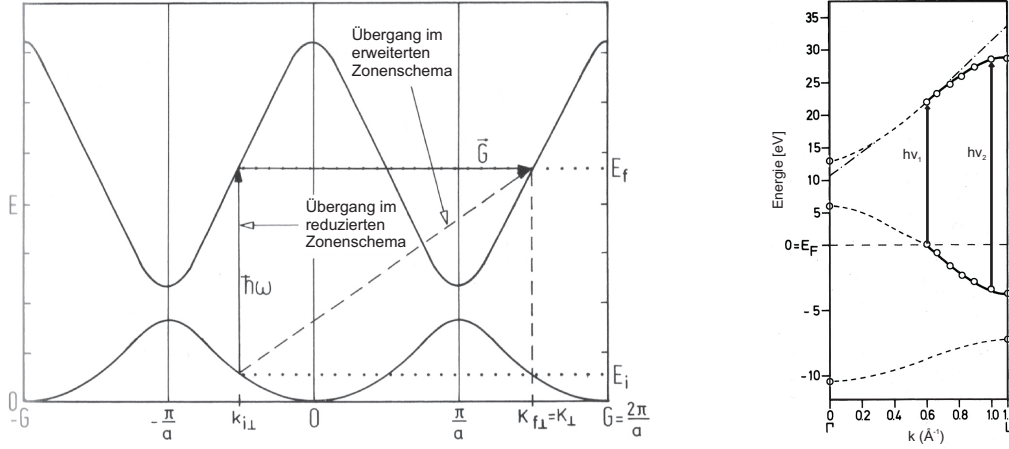


Abbildung 2.8.: Links: Optische Übergänge im reduzierten und erweiterten Zonenschema. Aufgrund der periodischen Wiederholung der Bandstruktur kann der Übergang mit einem Gittervektor im reduzierten Zonenschema als vertikaler Übergang dargestellt werden. Entnommen aus [Hüf03]. Rechts: Optischer Übergang zwischen zwei Bändern in Pb(111) in Richtung der Oberflächennormalen. Um die komplette Bandstruktur zu bestimmen, muss schrittweise die Photonenenergie geändert werden, damit der jeweilige Übergang angeregt werden kann. Entnommen aus [HRZ⁺84].

Die Anregung wird analog einer elektronischen Anregung im Atom behandelt. Der Unterschied ist nur, dass die elektronischen Zustände nun nicht mehr als diskrete Energieniveaus vorkommen, sondern die Bandstruktur des Festkörpers berücksichtigt werden muss. In einer Näherung unabhängiger Teilchen kann die Anregung als Übergang eines Bloch-Anfangszustands mit der Energie $E_i(\vec{k}_i)$ in einen Bloch-Endzustand im Kristall mit $E_f(\vec{k}_f)$ beschrieben werden. Der Impuls des eintreffenden Photons kann für Photonenenergien unterhalb von 100 eV vernachlässigt werden. Die Anregung wird dann in einem reduzierten Zonenschema als vertikaler Übergang zwischen zwei Bändern beschrieben (siehe Abbildung 2.8). Peaks erscheinen im Energiespektrum der Elektronen also nur an Stellen, wo ein Übergang zur gewählten Photonenenergie existiert. Dabei ist zu bedenken, dass diese Darstellung irreführend sein kann, da sie den Kristallimpuls vernachlässigt. Ohne diesen wäre aber ein solcher Übergang nicht möglich, denn der für die Emission benötigte Impuls kann nur mit dem Kristall ausgetauscht werden, der Impuls des Photons ist zu gering. Es gilt also allgemeiner für die Anregung $E_f = E_f(\vec{k}_i + \vec{G})$.

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zweier Blochzustände im Kristall wird näherungsweise durch Fermis Goldene Regel beschrieben. Sie beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit aus einem Anfangszustand $|\psi_i\rangle$ in einen Endzustand $|\psi_f\rangle$. Um zu berücksichtigen, dass nur besetzte Zustände gemessen werden, kann die Gleichung mit der Fermifunktion $f(\omega)$ aus Gleichung 2.11 multipliziert werden:

$$I(k, \omega) \propto |\langle \psi_f | \vec{A} * \vec{p} | \psi_i \rangle|^2 f(\omega) \delta(\omega - \epsilon_k) \quad (2.26)$$

Das Matrixelement wird durch Impulsoperator \vec{p} und das Vektorpotential \vec{A} des eintreffenden Photons beschrieben.

Transport zur Oberfläche

Der Transport im Festkörper wird im Drei-Stufen-Modell nur insofern behandelt, als dass Elektronen aufgrund von Streuung die Oberfläche nicht erreichen. Streuprozesse werden hier als dominanter Prozess für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Elektronen angenommen. Bei einer isotropen Streufrequenz ($1/\tau$) kann man eine mittlere freie Weglänge λ der Elektronen durch [Hüf03]

$$\lambda(E, k) = \tau v_g = (\tau/\hbar)dE/dk \quad (2.27)$$

berechnen, wobei v_g die Gruppengeschwindigkeit im Endzustand ist. Damit lässt sich rein klassisch ein Koeffizient d berechnen, welcher ebenfalls abhängig von kinetischer Energie und Wellenvektor ist. Er beschreibt den Anteil der innerhalb einer mittleren freien Weglänge angeregten Elektronen, welche die Oberfläche erreichen [BS64b]:

$$d(E, k) \simeq \frac{\alpha\lambda}{1 + \alpha\lambda} \quad (2.28)$$

In dieser Gleichung bezeichnet α den optischen Absorptionskoeffizient des Lichts.

Austritt ins Vakuum

Um den Kristall zu verlassen, muss die Komponente des Impulses senkrecht zur Oberfläche nach der Absorption K_\perp groß genug sein, um die Oberflächenbarriere zu überwinden. Damit das Elektron nicht wieder in den Kristall reflektiert wird, muss also die Bedingung

$$(\hbar^2/2m)K_\perp^2 \geq E_V - E_0 \quad (2.29)$$

erfüllt sein. E_V bezeichnet das Vakuumlevel und E_0 die Energie, die aus dem sogenannten *inneren Potential* resultiert. Es ist anschaulich das untere Ende des Valenzbands, was sich in der Praxis nur sehr schwer oder gar nicht bestimmen lässt. In einer einfachen Näherung, dem sogenannten *free electron final state*-Modell, kann man annehmen, dass der Wellenvektor des Endzustandes auf einer Parabel liegt, deren Ursprung sich bei E_0 befindet.

Die parallele Komponente des Impulses im Anfangszustand bleibt beim Austritt unverändert, sie berechnet sich aus dem Wellenvektor des Anfangszustandes k_\parallel , gegebenenfalls erhöht um einen Gittervektor:

$$p_\parallel/\hbar = k_\parallel + G_\parallel \quad (2.30)$$

In dieser einfachen Näherung entspricht der Austritt ins Vakuum einer Brechung an der Oberfläche analog zur optischen Brechung an einer Grenzfläche und kann damit analog zum *Snell'sche Gesetz* beschrieben werden (siehe Abbildung 2.9 rechts).

Da es sich beim Austritt ins Vakuum um eine Brechung von der Oberflächennormalen weg handelt, gibt es einen maximalen Winkel, bis zu dem angeregte Elektronen den Festkörper verlassen können:

$$\sin v'_{max} = \left(\frac{E_{kin}}{E_f - E_0} \right)^{1/2} \quad (2.31)$$

Der Winkelbereich $\theta' \leq \theta'_{max}$ wird als *Austrittskegel* oder *escape cone* bezeichnet und ist in Abbildung 2.9 links dargestellt.

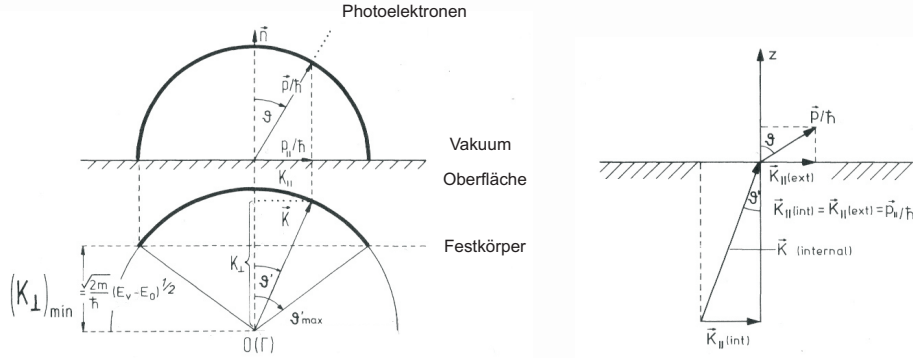


Abbildung 2.9.: Links: Der Austrittskegel für die Näherung des freien Elektrons im Endzustand. Elektronen können bis zu einem maximalen Winkel θ'_{max} den Kristall verlassen. Rechts: Brechung an der Oberfläche beim Austritt ins Vakuum. Während k_{\parallel} erhalten bleibt, wird der Gesamtimpuls durch die Oberflächenbarriere geringer, dies entspricht einer Brechung von der Oberflächennormalen weg.

2.3.2. Ein-Stufen-Modell

Das Drei-Stufen-Modell ist ein phänomenologischer Ansatz, mit dem sich eine Reihe von Photoemissionsexperimenten gut erklären lassen. Es impliziert aber einige Annahmen, die sich bei näherer Betrachtung nicht halten lassen. So ist beispielsweise der optische Übergang lokal, denn Fermis Goldene Regel in Gleichung 2.26 wurde nur auf den Absorptionsprozess des Photons angewandt. Dies würde aber die Unschärferelation verletzen. Darüber hinaus wird die kohärente Überlagerung von Prozessen an der Oberfläche und im Innern des Festkörpers sowie gestreuten und ungestreuten Elektronen nicht berücksichtigt. Zudem wurde postuliert, dass Wellenzahl- und Energieerhaltung die Informationen bestimmen, die aus dem Experiment kommen.

Aber die ausschließlich für den optischen Übergang verwendete Formel liefert bei korrekter Verwendung der Anfangs- und Endzustände die gültige Formulierung des Photoemissionsprozesses. Dazu bedient man sich einer Theorie, die den umgekehrten Vorgang eines Elektrons beschreibt, welches aus dem Vakuum auf die Oberfläche trifft und in den Festkörper eindringt. Die Beugung dieser einfallenden Elektronen wird als LEED, Low-Energy-Electron-Diffraction bezeichnet und analog dazu die Theorie für die Photoemission inverse LEED-Theorie. Aus ihr lassen sich die Regeln der Impulserhaltung parallel zur Oberfläche direkt ableiten.

Die asymptotische Form der beiden Wellenfunktionen, tief im Festkörper und weit entfernt im Vakuum, kann nämlich leicht aufgeschrieben werden. Die transmittierte Welle tief im Festkörper liefert die Form für den späteren Endzustand:

$$\psi_{z \rightarrow -\infty}^L = t \exp(i\vec{K}_{\parallel} \cdot \vec{\rho} - iK_{\perp}z) \psi(\vec{k}, z) \quad (2.32)$$

z ist die Koordinate entlang der Oberflächennormalen und zeigt aus der Oberfläche, $\psi(\vec{k}, z)$ ist eine Blochfunktion des Festkörpers. Die xy -Ebene bildet die Oberfläche und $\vec{\rho} = \vec{e}_x x + \vec{e}_y y$ ein Vektor in dieser Ebene. t ist der Transmissionskoeffizient.

Um nun Photoemission mit dem inversen LEED-Mechanismus zu beschreiben, wird die

Geschwindigkeitsrichtung des einfallenden Elektronenstrahls umgedreht und ψ^L als Endzustand verwendet. Die Goldene Regel ändert sich zu

$$N(E, \hbar\omega, \vec{R}) \propto \vec{v} \cdot \sum_{\text{besetzt}, i} (|\langle \psi^L(\vec{r}, E, \vec{K}) | H^{int} | \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) \rangle|^2 |M_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega)) \quad (2.33)$$

mit dem Einheitsvektor entlang der Emissionsrichtung $\vec{R} = \vec{v}/|\vec{v}|$, der kinetischen Energie der Elektronen $E = E_f - \Phi$ und dem Wellenvektor $\vec{k} = \vec{\rho} + \vec{e}_z z$. Dies ist der korrekte Ausdruck des Photostroms in einer Ein-Stufen-Theorie. Um die Wellenfunktionen im Festkörper zu beschreiben, wird nun üblicherweise zum Potential in der Schrödingergleichung ein imaginärer Anteil, das sogenannte *optische Potential*, addiert, welches die Dämpfung der Elektronenwelle beschreibt. So ist beispielsweise die Wellenfunktion des Endzustandes im Falle einer sehr kurzen mittleren freien Weglänge oder einer Anregung innerhalb einer Bandlücke exponentiell gedämpft, die eines Interbandübergangs sehr schwach gedämpft.

2.3.3. Bandstruktur-Mapping und Elektronenbeugung

Aus den vorigen Betrachtungen folgt, dass mit gegebener Photonenenergie, den gemessenen Größen Emissionswinkel und kinetischer Energie, sowie der Austrittsarbeit nicht alle Impulse festliegen. Das innere Potential V_0 bleibt eine unbekannte Größe. Sie wird in der Regel so angepasst, dass die Messung mit den theoretischen Vorhersagen übereinstimmen. Mit diesen Werten lassen sich Bandstrukturmessungen durchführen, wie in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Photonenenergie wird durchgestimmt, so dass Übergänge zwischen Bändern angeregt werden, welche sich im Spektrum als Peaks darstellen. Der Impuls kann dann mit den hergeleiteten Formeln bestimmt werden.

Die andere Möglichkeit ist es, die Energie konstant zu lassen und den Winkel des Spektrometers zu verändern. Damit bewegt man sich bei korrekter Wahl des Winkels entlang der Hochsymmetrieebenen und die gemessene Intensität spiegelt den Verlauf der Bänder wieder. Dabei geht man davon aus, dass sich das Matrixelement für den untersuchten Bereich des Spektrums gar nicht oder sehr wenig ändert. Dies ist eine oftmals gerechtfertigte Annahme, die aber auch zu Fehlinterpretationen führen kann. Exemplarisch ist hier eine Messung von Rossnagel et. al. [RKS⁺01] ausgewählt, welche dieses Verfahren anhand einer Messung des Materials 1T-TiTe₂ beschreibt. Abbildung 2.10 zeigt eine Bandstrukturmessung entlang einer Hochsymmetrieebene mit einer festen Photonenenergie von 24 eV mit Variation des Winkels.

Oftmals ist aber nicht die gesamte Bandstruktur von Interesse, sondern lediglich die Impulse der Elektronen an der Fermikante. Diese bilden wie beschrieben die Fermifläche und deren Form bestimmt wesentliche Eigenschaften des Festkörpers. Um diese Flächen zu messen, werden also die Parallelimpulse der Elektronen, welche in einem möglichst kleinen Energiebereich um die Fermikante liegen, untersucht. Insbesondere bei Hochtemperatursupraleitern hat sich die Veränderung der Fermifläche für verschiedene Phasen als eine der wichtigsten Untersuchungsgegenstände erwiesen. Da es sich hier um sogenannte 2D-Materialien handelt, bei denen sich die Elektronen nur in einer Ebene des Kristallgitters parallel zur Oberfläche bewegen, sind sie ein Spezialfall, der besonders einfach zu behandeln ist. Denn hier spielt die Unbestimmtheit des senkrechten Impulses keine Rolle, der Zustand ist vollständig über die parallelen Impulskomponenten festgelegt. Die Fermiflächen sehen dann unabhängig von der Photonenenergie immer gleich aus.

Dies ist nicht der Fall für dreidimensionale Materialien. Hier wird mit einer bestimmten

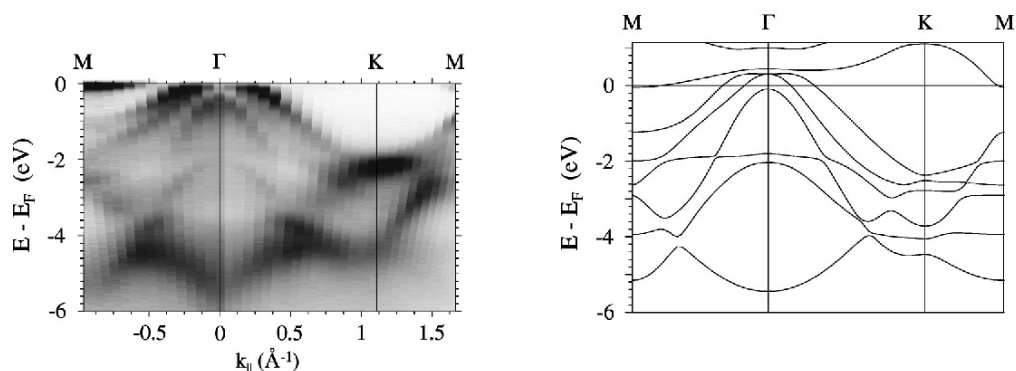


Abbildung 2.10.: Vergleich von Experiment und Theorie zur Bestimmung der Bandstruktur in 1T-TiTe₂ mit einer Messung bei konstanter Photonenenergie und Variation des Detektionswinkels. Entnommen aus [RKS⁺01].

Photonenenergie ein Schnitt durch die dreidimensionale Fermifläche gemacht. Die Sphäre des Schnitts hängt sowohl von der Photonenenergie, als auch von der Größe der Brillouinzone und des inneren Potentials ab. Wie sich die richtige Schnittfläche finden lässt, ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Links ist die vollständige Fermifläche von Kupfer gezeigt. Schneidet man diese entlang einer der Hochsymmetrieebenen, so ergibt sich das Bild in der Mitte. Hier wurden die Brillouinzonengrenzen periodisch fortgesetzt und die Fermifläche als Schnittpunkt mit dieser Ebene betrachtet. Unter der Annahme eines Freie-Elektronen-Endzustands liegen die mit einer bestimmten Photonenenergie messbaren Punkte auf einem Halbkreis, dessen Größe durch die Photonenenergie bestimmt ist. Der Radius hängt darüber hinaus vom inneren Potential ab und muss angepasst werden, so dass er mit den Messdaten übereinstimmt. Die gemessene Fermifläche in Abbildung 2.11 rechts ergibt sich dann aus dem Schnittpunkt der Halbkreise mit der Fermifläche.

Ganz analog lassen sich Bilder erhalten, deren Struktur jedoch auf einen gänzlich verschiedenen Effekt zurückzuführen ist. Untersucht man die Impulsverteilung von Elektronen, die aus Innerschalenzuständen emittiert wurden, so würde man zunächst keine besondere Verteilung erwarten. Schließlich zeigen diese keine Dispersion (siehe 5d-Niveau in der Bandstruktur von Blei in Abbildung 2.5 links) und so sollten die Impulse homogen auf einer Kugeloberfläche verteilt sein. Allerdings sind diese Zustände lokalisiert. Geht man daher davon aus, dass die Elektronen von einem Ort in der Nähe des Rumpfions in alle Raumrichtungen emittiert werden, so muss bei der Berechnung der Intensität am Detektor die kohärente Überlagerung aller möglichen Wege berücksichtigt werden. In erster Linie führt die Streuung an den nächsten Nachbarn zu Interferenzeffekten und damit zu einer Modulation der gemessenen Intensität abhängig von der Elektronenenergie und Kristallorientierung. Mit dieser Methode lassen sich einfach Strukturanalysen der Materialien und der Adsorbate auf einer Oberfläche durchführen. Abbildung 2.12 zeigt ein Beispiel von Kupfer, bei dem Photoelektronen aus dem 2p-Niveau mit einer kinetischen Energie von 800 eV untersucht wurden.

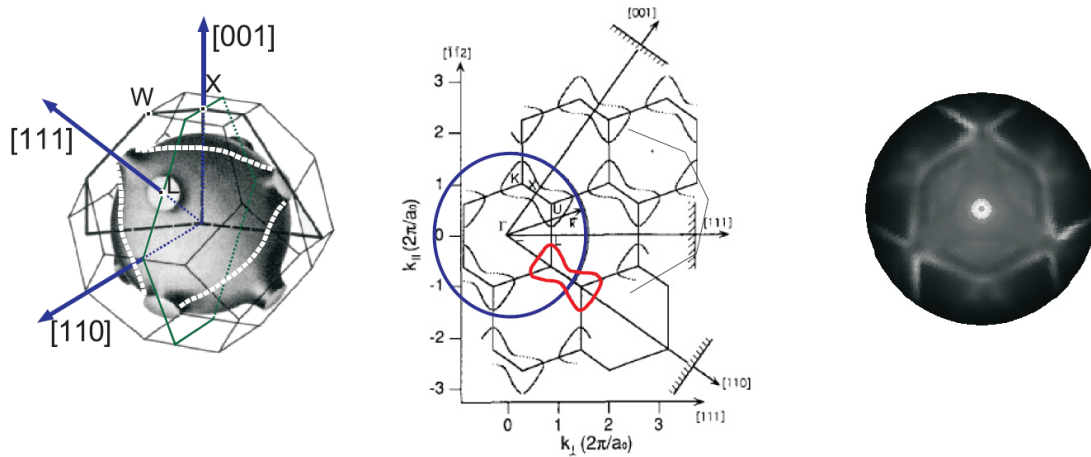
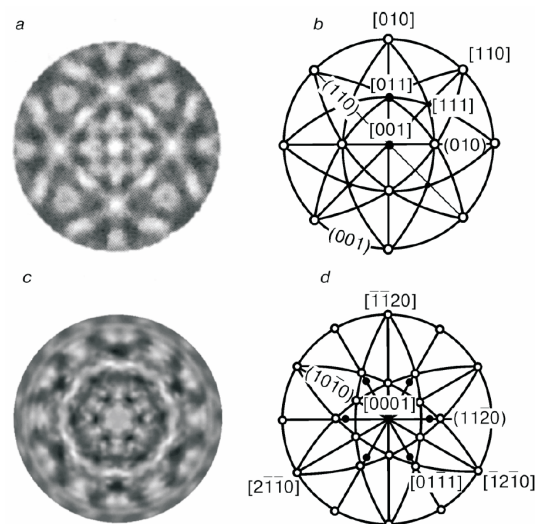


Abbildung 2.11.: Messung der Fermifläche von Metallen am Beispiel von Kupfer. Links: vollständige Fermifläche von Kupfer. Mitte: Projektion auf eine Ebene und periodische Weiterführung der Brillouinzone (hervorgehoben in rot). Die Größe des Kreises bestimmt sich aus Photonenenergie und innerem Potential des Materials. Rechts: gemessene Fermifläche von Cu(111) mit einer Photonenenergie von 21,22 eV. Entnommen aus [AOF⁺94].

Abbildung 2.12: Strukturanalyse mit Photoelektronenstreuung am Beispiel eines Cu(100)- und eines Ti(0001)-Kristalls. In beiden Fällen wurden Photoelektronen aus dem $2p$ -Niveau mit einer kinetischen Energie von 800 eV untersucht. Bilder a und c zeigen die Messergebnisse, b und d eine stereographische Projektion der jeweiligen Gitter auf die Oberfläche. Entnommen aus [SK03].



2.4. Doppelphotoemission

Für das Verständnis der neuen Messgrößen ist es zunächst wichtig, die verschiedenen möglichen Prozesse korrekt zuzuordnen, denn unter den Begriff Doppelphotoemission fallen zunächst alle Reaktionen, welche die simultane Emission von zwei Elektronen aus dem Festkörper, ausgelöst durch die Absorption eines Photons, beschreiben. Dies kann auf sehr unterschiedlichen Wegen geschehen:

- *Streuung*: Der häufigste Prozess ist die Absorption des Photons durch ein Elektron und die darauf folgende Streuung an einem zweiten oder mehreren Elektronen. Diese kann elastisch oder inelastisch geschehen. Nach dem Austritt ins Vakuum ist die Information über die Anfangszustände der beiden Elektronen bis auf wenige Ausnahmen in der Regel verloren. Daher wird die Streuung im folgenden nicht näher betrachtet.
- *Augerzerfall*: Bei der Emission von Elektronen aus tiefliegenden Energieniveaus werden die zurückbleibenden Löcher durch Elektronen aus höheren Energiezuständen gefüllt. Die frei werdende Energie kann auch zur Emission eines weiteren Elektrons, des Augerelektrons, führen.
- *Doppelphotoemission aus dem Leitungsband*: Gibt es überhaupt keine Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen aus dem Leitungsband, so ist deren gleichzeitige Emission außer durch Streuung nicht möglich. Nach einer theoretischen Vorhersage von Jamal Berakdar [Ber98] gilt jedoch nicht nur der Umkehrschluss, sondern erhält der Prozess auch Information über den Anfangszustand beziehungsweise über die Art der Wechselwirkung. Die beiden prominentesten Vorhersagen dieser Theorie sind das Korrelationsloch und die Emission von Cooperpaaren. Ersteres sollte als eine direkte Folge der Abschirmung der Elektronen in jedem Metall sichtbar sein. Die Cooperpaaremission ist eine Folge der Wechselwirkung zwischen den Elektronen vermittelt durch das Kristallgitter und sollte sich demnach bei hinreichender Auflösung von der Doppelphotoemission im nicht-supraleitenden Zustand unterscheiden.

Aufgrund der energetisch nahe an der Fermikante liegenden Innerschalenzustände bei Blei ist der Augerzerfall in den im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Spektren sichtbar. Die einfache Identifizierung und hohe Intensität erlauben es, einige interessante Fragestellungen zu untersuchen. Es stellt sich erstens die Frage, ob die einzelnen Stufen, Emission, Relaxation und zweite Emission voneinander unabhängige Prozesse sind, oder ob sie sich gegenseitig beeinflussen und natürlich wie sich dies äußert. Zweitens verbleiben nach dem Prozess zwei Löcher im Festkörper, die unter Umständen miteinander wechselwirken. Es liegt nahe, dass sich diese Wechselwirkung in den Spektren widerspiegelt und auch hier stellt sich die Frage, in welcher Form dies geschieht. Zudem wurde vor kurzem eine Arbeit veröffentlicht [vRWD⁺10], in der der Augerzerfall erstmalig über einen größeren Energiebereich vermessen wurde, was äußerst überraschende Ergebnisse hervorbrachte. Daher werden im Folgenden die heute zur Beschreibung des Emissionsprozesses verwendeten Modelle, sowie die darin enthaltenen Informationen über die Elektron-Elektron-Korrelation, zusammengefasst.

2.4.1. Auger-Meitner-Effekt

Wird ein Elektron aus einer inneren Schale (Core-Level) eines Atoms im Festkörper emittiert, gibt es verschiedene Wege des Systems zu relaxieren. Eine Möglichkeit ist es, dass das Loch durch ein Elektron eines höher besetzten Zustands aufgefüllt wird. Die dabei frei werdende

Energie kann in Form von Photonen abgegeben oder auf ein anderes Elektron übertragen werden, dass daraufhin genug Energie besitzt den Festkörper zu verlassen. Dieser Effekt wurde unabhängig in zwei Arbeiten von Pierre Auger [Aug25] und Lise Meitner [Mei22] beschrieben und wird im allgemeinen Augerzerfall genannt. Für die genaue Benennung werden die Energieniveaus des Lochs, des relaxierenden sowie des emittierten Elektrons angegeben. Die Klasse der hier untersuchten Augerzerfälle, in der sowohl das relaxierende als auch das emittierte Elektron aus dem Valenzband stammt, nennt man *CVV*-Augerzerfälle (Core-Valence-Valence).

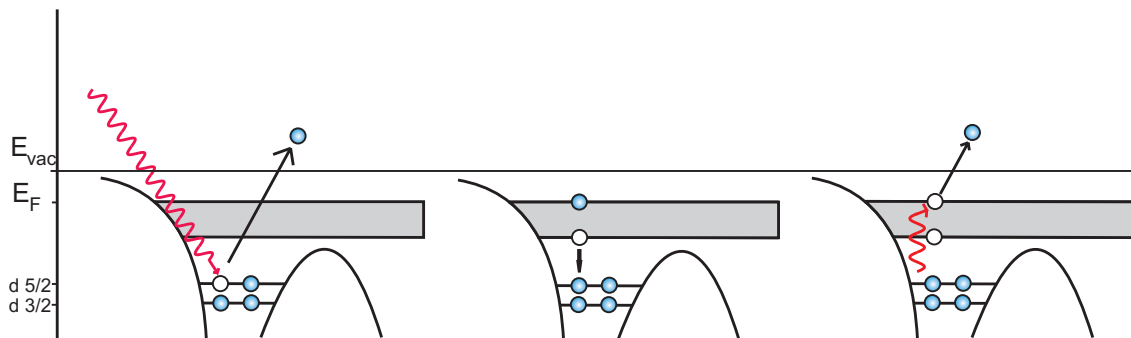


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung des Auger-Meitner-Effekt im Festkörper. a) Ionisation der inneren Schale des Atoms b) Relaxation, indem ein Elektron des Valenzbandes das Loch füllt c) Die dabei frei werdende Energie kann auf ein zweites Elektron aus dem Valenzband übertragen werden, so dass dieses ebenfalls emittiert wird.

Da die beiden Elektronen aus demselben Ionisationsprozess stammen, liegt die Frage nach der Korrelation dieser beiden Elektronen nahe. Sie wird im einfachsten denkbaren Bild aber nicht betrachtet. Denn man kann zunächst davon ausgehen, dass beide Schritte, Auffüllen des Lochs und Emission des zweiten Elektrons aufeinanderfolgend, aber unabhängig voneinander geschehen. In diesem Bild kann jedes beliebige Elektron aus dem Valenzband das Loch auffüllen, ebenso wie jedes dieser Elektronen emittiert werden kann. Die einzige Größe, die einen Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit hat, sollte daher die Anzahl der Zustände pro Energiebereich sein. In der Tat zeigte Lander in einer ersten theoretischen Untersuchung des Effekts [Lan53], dass man die Linienform des Augerelektrons in vielen Fällen als Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte berechnen kann. Dies geschieht in einem reinen Ein-Elektronenbild unter Vernachlässigung der Matrixelementeffekte beim Relaxationsprozess.

Dass dieses einfache Modell nicht immer gültig ist, zeigte sich bei Versuchen an Si(111), bei denen der $L_{23}VV$ -Augerzerfall untersucht wurde [FMP76]. Dabei tauchten wesentliche Unterschiede zwischen der selbstgefalteten Valenzbandzustandsdichte und dem gemessenen Energiespektrum auf. Es stellte sich die Frage, ob sich dieser Unterschied aus einer Viel-Elektronen-Wechselwirkung ergibt, oder durch die Einbeziehung der Auger-Matrixelemente in einem Ein-Elektronenmodell erklärt werden kann. In einer vollständigen Ein-Elektronenrechnung inklusive der Matrixelemente konnten Feibelman et. al. zeigen [FMP76], dass die Unterschiede auf eine starke Drehimpulsabhängigkeit der Matrixelemente zurückgeführt werden können. Demnach stimmte das einfache Bild der unabhängigen Prozesse noch, nur die Auswahlregeln

für das Elektron, welches das Loch füllt, dürfen nicht vernachlässigt werden.

Bei einer Reihe von Metallen (Cu, Zn, Ga, Ge, As und Se) ähnelten die Energieverteilungen des Augerelektrons stark den atomaren Augerspektren. Antonidis et. al. [AJS77] konnten zeigen, dass alle Merkmale der $L_{23}M_{45}M_{45}$ -Übergänge gut mit einem atomaren Modell erklärbar waren. Sie berechneten die Übergangswahrscheinlichkeiten mit

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \int \psi_f^* V \psi_i d\tau \right|^2 \rho(E_f) \quad (2.34)$$

unter Berücksichtigung der Zustandsdichte des Endzustandes $\rho(E_f)$. Die Wellenfunktion des Anfangszustands setzt sich zusammen aus dem Loch, welches das eintreffende Photon erzeugt hat und einem Loch im Kontinuum. Der Endzustand besteht aus den beiden Löchern, die zurückbleiben, nachdem der Augerzerfall stattgefunden hat. Beide Löcher sind gebundene Zustände. Das Matrixelement hängt wesentlich vom Überlapp der Ortswellenfunktionen der beiden Elektronen ab, denn es gilt:

$$V = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.35)$$

So konnten alle Bestandteile des Spektrums, seine Linienform und -breite, erklärt werden. Auch die Verschiebung der Peaks um einige eV folgte aus der hohen Polarisierbarkeit des Mediums, in dem sich das doppelt ionisierte Atom dem Modell nach befand. Die reduzierte Elektron-Elektron-Abstoßung aufgrund der Polarisierung äußert sich dann in eben dieser Energieverschiebung.

Um aus den beiden sich widersprechenden Bildern ein physikalisch konsistentes Modell zu erhalten, erkannte man, dass es notwendig war, sowohl die Delokalisierung der Wellenfunktionen im Festkörper, als auch die lokalisierte Wechselwirkung der Löcher im Endzustand gleichermaßen zu berücksichtigen. Das daraus entstandene Modell wird als das Cini-Sawatzky-Modell bezeichnet und es wird bis heute hauptsächlich für die Interpretation der Ergebnisse verwendet.

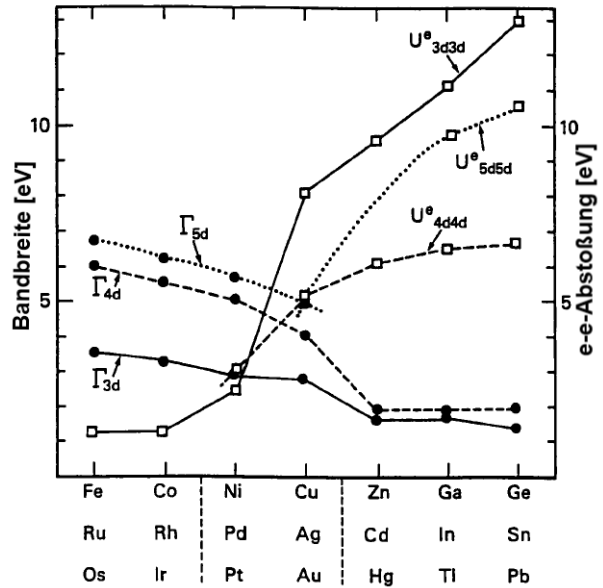
Cini-Sawatzky-Modell

Das Cini-Sawatzky-Modell [Cin76, Cin77, Saw77] gilt als die Grundlage zum Verständnis von Korrelationseffekten beim Augerzerfall. Es verwendet den gleichen Ansatz wie in Gleichung 2.34, ersetzt den gebundenen Endzustand aber durch die Löcherwellenfunktionen im Band. Bei der Berechnung dieser Bandstruktur wird ein sogenannter *Tight-Binding*-Ansatz gemacht. Darin werden Bänder als Überlagerung der Wellenfunktionen von Atomen, welche isoliert voneinander an den Gitterplätzen sitzen, beschrieben. Ein oft verwendetes Hamiltonoperator für die Beschreibung dieser Bänder ist der von Hubbard [Hub63]

$$H = \sum_{q\rho} \eta_q d_{q\rho}^\dagger d_{q\rho} + U \sum_i n_{i,\rho} n_{i,-\rho} \quad (2.36)$$

wobei $n_{i,\rho} = d_{i,\rho}^\dagger d_{i,\rho}$ ist. U beschreibt die effektive Coulombwechselwirkung zwischen zwei Elektronen. Hubbard konnte mit diesem Modell ein paar sehr allgemeine Aussagen über die Eigenschaften eines Materials machen und es anhand des Parameters U klassifizieren. Ist U sehr viel größer als die Ein-Elektronen-Valenzbandbreite Γ und das Valenzband weniger als halbgefüllt, so spricht man von einem stark korrelierten Material. Ist das Valenzband genau

Abbildung 2.14: Vergleich der Bandbreite Γ mit der effektiven Coulombabstoßung U für Metalle mit der Elektronenkonfiguration von d^6s^2 bis $d^{10}s^2p^2$. Strichlinien zwischen den Elementen in der Achsenbeschriftung unterteilen die Bereiche, der Band-ähnlichen (links) bis Atom-ähnlichen Linienform der Augerelektronenverteilung. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich. Entnommen aus [Ram91].



halbgefüllt, verhält es sich entgegen der Vorhersage eines einfachen Bändermodells wie ein Isolator. Dieses Verhalten konnte man zuvor nicht erklären. Man spricht in diesem Fall von einem *Mott-Hubbard-Isolator*. Im umgekehrten Fall, $U \ll \Gamma$, verhält es sich wie ein gewöhnliches Metall. Cini und Sawatzky gelang es nun mit der Verwendung dieses Hamiltonoperators beim Augerzerfall ebenfalls eine Klassifizierung der Spektren vorzunehmen und den Parameter anzugeben, der diese bestimmt. So ähnelt im Fall $U_{VV} \ll \Gamma$ die Linienform der des atomaren Augerzerfalls, während sie bei $U_{VV} \gg \Gamma$ einer Selbstfaltung der Zustandsdichte entspricht. Dies erscheint einleuchtend, schließlich bedeutet $U_{VV} \ll \Gamma$ gleichermaßen eine hohe Lokalisierung der Leitungselektronen, vergleichbar eines isolierten Atoms im Festkörper. Der entgegengesetzte Fall entspricht dem des vollständig delokalisierten Leitungselektrons, welches mit keinem Rumpf verbunden ist. So enthält das Modell im Grenzfall beide vorhergehenden Formulierungen sowie ein Kriterium, anhand dessen sich die Form des Spektrums vorhersagen lässt.

Eine Übersicht über die Bandbreite und effektive Coulombabstoßung zwischen zwei Elektronen für eine Reihe von Materialien ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Blei findet sich dort in der Spalte der Elemente, welche die kleinste Bandbreite und größte Coulombabstoßung aufweisen. Allerdings gilt diese Betrachtung für das $5d$ -Niveau und damit für einen Augerzerfall, bei dem die beiden Löcher in eben diesem Band verbleiben. Dazu wäre es nötig, zuvor ein Elektron mindestens aus dem $5p$ -Niveau zu emittieren, wozu die Photonen eine Energie von mindestens $87,5\text{ eV}$ besitzen müssen. Das bedeutet, der im weiteren untersuchte Fall ist eher der linken Seite der Abbildung zuzuordnen, in denen die Linienform einer Selbstfaltung der Zustandsdichte entspricht.

Einen wichtigen Beitrag zum Verständnis von Korrelationseffekten in Augerspektren lieferte Stefani et al. [SGR⁺04a]. Er untersuchte sowohl theoretisch als auch experimentell die Drehimpulsabhängigkeit von Photoelektron und Augerelektron. Dazu müssen beide winkelabhängig in Koinzidenz gemessen werden. Die übliche Messmethode (siehe auch Kapitel 3) besteht aus zwei hemisphärischen Elektronenanalysatoren, welche in zwei Modi betrieben werden können

- *Energiemodus*: feste Detektionsrichtung beider Elektronen und feste Photoelektronenenergie, die Augerelektronenenergie wird durchgestimmt und dadurch eine ausgewählte Augerlinie gemessen.
- *Winkelmodus*: feste Detektionsrichtung und -energie des Photoelektrons, feste Augerelektronenenergie, die Detektionsrichtung des Augerelektrons wird durchgeföhren und damit die Winkelverteilung gemessen.

Die Interpretation der Ergebnisse erfolgt in einem Zwei-Stufen-Modell. Im ersten Schritt wird der Ionisationsprozess in der Dipolnäherung und für linear polarisiertes Licht an einem einzelnen Atom behandelt. Auch im zweiten Schritt, dem Augerzerfall, wird ein isoliertes Atom angenommen. Dadurch werden die Energie, Drehimpulse und Quantenzahlen, welche die Wellenfunktionen der beiden emittierten Elektronen beschreiben, festgelegt. Diese Wellenfunktionen wechselwirken beim Austritt der Elektronen mit dem Kristallgitter. Dieses Bild entspricht eher dem im Cini-Sawatzky-Modell mit atomartigen Augerzerfall bezeichneten Fall $U_{VV} \ll \Gamma$.

Dieser erste Ionisations- und Zerfallsprozess lässt sich als unabhängiger Prozess in zwei Schritten schreiben:

$$h\nu(j_\gamma) + A(J_0) \rightarrow A^+(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) + e_1^-(j_1) \quad (2.37)$$

$$\hookrightarrow A^{++}(\alpha_2 J_2, \alpha'_2 J'_2) + e_2^-(j_2) \quad (2.38)$$

wobei J_0, j_γ die Drehimpulse des Atoms bzw. Photons bezeichnen, $\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1$ und $\alpha_2 J_2, \alpha'_2 J'_2$ die der Ionen A^+, A^{++} . Diese können sich wiederum in verschiedenen Drehimpulszuständen befinden. j_1, j_2 sind die Drehimpulse der Elektronen.

Man erhält eine Drehimpulskorrelationsfunktion zwischen Auger- und Photoelektron wie folgt:

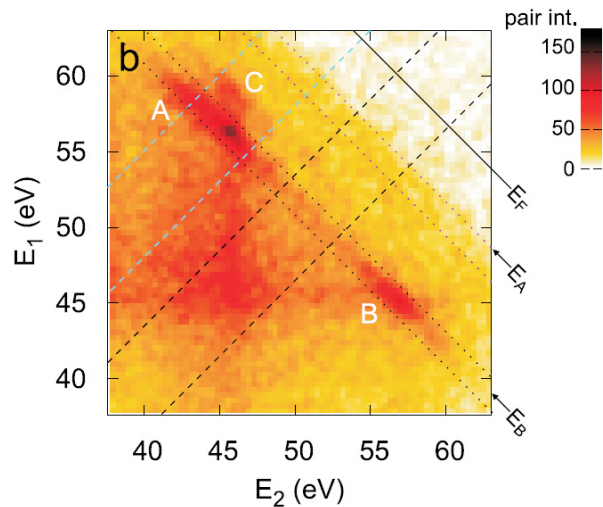
$$W = \sum_{k_1 q_1 J_1 J'_1} \frac{\hat{J}_1^{-1}}{4\pi} \rho_{k_1 q_1}(\alpha_q J_1 \alpha'_1 J'_1) R_{k_1}(J_1 J'_1; J_2) \sqrt{\frac{4\pi}{2k_1 + 1}} Y_{k_1 q_1}(\theta_2, \phi_2) \quad (2.39)$$

in der $Y_{k_1 q_1}(\theta_2, \phi_2)$ die sphärischen Harmonischen des Augerelektrons sind. $\rho_{k_1 q_1}(\alpha_q J_1 \alpha'_1 J'_1)$ ist der statistische Tensor des photoionisierten Zustands A^+ und $R_{k_1}(J_1 J'_1; J_2)$ der sogenannte *Auger-Parameter*. Dieser ist wiederum mit dem Auger-Matrixelement verknüpft.

Die Korrelationsfunktion beschreibt die Anisotropie der ursprünglichen Emission von der Stelle des Atoms und berücksichtigt dabei alle Drehimpulse, die nach den Auswahlregeln erlaubt sind. Diese Verteilung ist die Ausgangswelle, die am Kristallgitter gebeugt wird. Verschiedene Drehimpulskomponenten tragen so unterschiedlich zur Intensität unter verschiedenen Raumwinkeln bei. Anders gesagt können durch geeignete Wahl des Detektionswinkels die Quantenzahlen der Photo- bzw. Augerelektronen festgelegt werden. Dieses Modell lieferte eine sehr gute Übereinstimmung mit vielen Experimenten [GRB⁺03, SGR⁺04b, GDPO⁺09]. Insbesondere können durch die geometrische Auswahl der Elektronen die Spektren der beiden Spinzustände in magnetischen Materialien getrennt beobachtet werden. Dadurch kann die kurzreichweitige magnetische Ordnung während eines Phasenübergangs untersucht werden. Insbesondere der Endzustand reagiert sowohl auf elektronische als auch auf Spinzustände [GOR⁺11].

Die für diese Arbeit verwendete Nachweisttechnik eignet sich hervorragend für die Untersuchung dieser Effekte. Ein ähnliches Konzept wurde in atomphysikalischen Experimenten zur Auswahl der Paritäten verwendet [STP⁺08].

Abbildung 2.15: Augerzerfall von einer Cu(001)-Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 125 eV. Auf den Achsen sind die kinetischen Energien der Elektronen an Analysator 1 bzw. 2 aufgetragen. Peak *A* und *B* bezeichnen die zu erwartenden Intensitätsmaxima der bisher beobachteten Augerzerfälle. Die Diagonale zwischen beiden Punkten weist jedoch auf die Möglichkeit des Energieaustausches zwischen den beiden Elektronen hin. Entnommen aus [vRWD⁺10].



Augerzerfall oder kernangeregte Doppelphotoemission?

Anfang 2010 wurden Ergebnisse eines Koinzidenzexperimentes des Augerzerfalls von Cu(001) veröffentlicht [vRWD⁺10], bei dem erstmalig das Energiefenster eines der beiden Analysatoren nicht fest auf die Energie des Photoelektrons eingestellt wurde. Beide Analysatoren konnten ein breites Energiefenster von 30 eV um die Photoelektronenenergie untersuchen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.15 gezeigt. Dargestellt ist die Energie des Elektrons, welches am ersten Analysator detektiert wurde, gegen die des Elektrons am zweiten Analysator. Das Photoelektron müsste nach theoretischer Vorhersage eine kinetische Energie von 45 eV besitzen, das Augerelektron zwischen 55 eV und 60 eV. An dieser Stelle des Spektrums ist jeweils ein deutlicher Peak (*A* bzw. *B*) erkennbar. Dennoch widerspricht das Spektrum dem bisherigen Verständnis des Augerzerfalls in einem wesentlichen Aspekt erheblich. Entlang der Diagonalen zwischen den beiden Punkten *A* und *B* liegt eine deutliche Erhöhung der Intensität vor. Diese deutet darauf hin, dass Elektronen die Energie, die sie im Zerfallsprozess erhalten, beinahe beliebig untereinander aufteilen können. Das wiederum macht die Unterscheidung zwischen Auger- und Photoelektron obsolet, schließlich lässt sich diese nur anhand einer festen Bindungsenergie treffen. Die Autoren schlagen daher vor, den Augerzerfall als Spezialfall einer kernangeregte Doppelphotoemission zu verstehen, denn die Ergebnisse im Bereich der in vorherigen Experimenten betrachteten Energiefenster stimmen mit allen Messungen überein.

2.4.2. Doppelphotoemission von delokalisierten Zuständen

Die simultane Emission von zwei Elektronen durch ein Photon in einer sehr allgemeinen Form wurde erstmals von J. Berakdar beschrieben [Ber98]. In dieser Rechnung sind zunächst sowohl lokalisierte als auch delokalisierte Zustände berücksichtigt. Die Untersuchung erfolgte in erster Ordnung Störungstheorie für das Strahlungsfeld und innerhalb der Dipolnäherung. Für die vorliegende Arbeit relevante Ergebnisse ergeben sich für delokalisierte Zustände und nur diese sind daher im folgenden zusammengefasst.

In diesem Fall wird die Emission von einfachen Metalloberflächen, wie Aluminium oder Natrium, untersucht. Die Impulsverteilung der Leitungsbandelektronen wird in dieser Rech-

nung als Elektronengas angenommen (siehe 2.1). Da in diesem Modell die Elektronen quasifrei sind, wird der Zwei-Elektronenanzustand als symmetrisiertes Produkt (Singulett) zweier Ein-Elektronenzustände beschrieben:

$$|\psi_{\epsilon_i; \vec{k}_a, \vec{k}_b}(\vec{r}_a, \vec{r}_b)\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_{\epsilon_a, \vec{k}_a}(\vec{r}_a)\rangle \otimes |\phi_{\epsilon_b, \vec{k}_b}(\vec{r}_b)\rangle + |\phi_{\epsilon_a, \vec{k}_a}(\vec{r}_b)\rangle \otimes |\phi_{\epsilon_b, \vec{k}_b}(\vec{r}_a)\rangle) \quad (2.40)$$

Die Gesamtbindungsenergie ϵ_i dieses Zustands ist die Summe der Ein-Teilchenbindungsenergien $\epsilon_i = \epsilon_a(\vec{k}_a) + \epsilon_b(\vec{k}_b)$. Da ein solcher Anfangszustand keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen enthält, muss diese in den Endzustand $|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle$ eingefügt werden.

Die Produktwellenfunktion geht, analog wie bei der Ein-Teilchen-Photoemission, im Vakuum asymptotisch an den Zwei-Teilchenendzustand mit dem Operator K über:

$$K|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = \frac{1}{2}(p_a^2 + p_b^2)|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = E_f|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle \quad (2.41)$$

Der Endzustand $|f\rangle$ kann dann durch eine zeitumgekehrte Rechnung mit Hilfe des Møller-Operators $\Omega^{-1} = (1 + G^-V)$ gewonnen werden.

$$|f\rangle = (1 + G^-(H - K))|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = (1 + G^-V)|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle \quad (2.42)$$

In dieser Gleichung ist G^- der Green-Operator, der den Gesamthamiltonoperator H löst und muss mit dem Green-Operator des nicht-wechselwirkenden Systems G_0 der Dysongleichung

$$G^- = G_0^- + G_0^-VG^- \quad (2.43)$$

genügen.

Alle Wechselwirkungen, wie Streuung oder Beugung am Gitter und kollektive Anregungen, welche die Teilchen mit dem Gesamtsystem austauschen sind in der komplexwertigen Zwei-Teilchen-Selbstenergie V enthalten. Da schon die Berechnung der Ein-Teilchen-Selbstenergie außerordentlich schwer ist, wird V durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung V_{ee} ersetzt. Diese wird wiederum als ein abgeschirmtes Coulomb-Potential angenommen, beschrieben im Thomas-Fermi-Modell. Mit diesen Vereinfachungen erhält man aus Gleichung 2.42

$$|f\rangle = (1 + G_{ee}^-V_{ee})|\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle \quad (2.44)$$

mit G_{ee} als Propagator des Potentials V_{ee} .

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten ist dennoch nur möglich, wenn auch der Zwei-Teilchen Greensoperator G_{ee}^+ durch den freien Greensoperator G_0^+ ersetzt wird.

$$M_{fi}(\vec{k}_a, \vec{k}_b)\langle \vec{k}_a, \vec{k}_b | (1 + V_{ee}G_0^+) [\hat{e} \cdot (\vec{p}_a + \vec{p}_b)] | \psi_{\epsilon_i} \rangle = T_{spe} + T_{dpe} \quad (2.45)$$

In diesem Ergebnis treten zwei Terme für Einfach- (T_{spe}) und Doppelphotoemission (T_{dpe}) auf. Die Einfachphotoemission

$$T_{spe} \sim (\hat{e} \cdot \vec{k}_a + \hat{e} \cdot \vec{k}_b) \delta^{(2)}(\vec{k}'_{a,\parallel} - \vec{k}_{a,\parallel}) \delta^{(2)}(\vec{k}'_{b,\parallel} - \vec{k}_{b,\parallel}) \quad (2.46)$$

zeigt keine Endzustandskorrelation, der Beitrag zur Doppelphotoemission kommt durch unabhängige Einphotonen-Photoemissionsereignisse zustande. Die Elektronen unterliegen, jedes für sich genommen, den Auswahlregeln für den Übergang und ebenso ist der Parallelimpuls beim Übergang ins Vakuum erhalten.

Dagegen sieht man an der Übergangswahrscheinlichkeit der echten Doppelphotoemission,

$$T_{dpe} \sim \hat{e} \cdot (\vec{k}_a + \vec{k}_b) \delta^{(2)}[(\vec{k}'_{a,\parallel} + \vec{k}'_{b,\parallel}) - (\vec{k}'_{a,\parallel} + \vec{k}'_{b,\parallel})] \quad (2.47)$$

dass nur die Schwerpunktsimpulse erhalten sind. Die einzelnen Elektronen können untereinander beliebig Impuls austauschen. Die Doppelphotoemission kann also in gewisser Weise wie die normale Photoemission eines Quasi-Teilchens, welches aus zwei Elektronen besteht, verstanden werden.

Mit diesem Ergebnis lassen sich nun Wirkungsquerschnitte berechnen, für die in Abbildung 2.16 zwei Beispiele gezeigt sind. Auf der linken Seite ist der Fall dargestellt, bei dem das Licht senkrecht zu Oberfläche einfällt. Die Elektronen werden unter 40° detektiert. Da in diesem Fall der Summenimpuls der Elektronen $(\vec{k}_a + \vec{k}_b)$ senkrecht zur Oberfläche und damit zur Polarisation des einfallenden Lichts steht, ist die Doppelphotoemission verboten. Sie ist nur möglich, wenn die beiden Elektronen mit unterschiedlicher Energie emittiert werden. Demgegenüber wird die Intensität maximal, wenn der Summenimpuls parallel zum Polari-

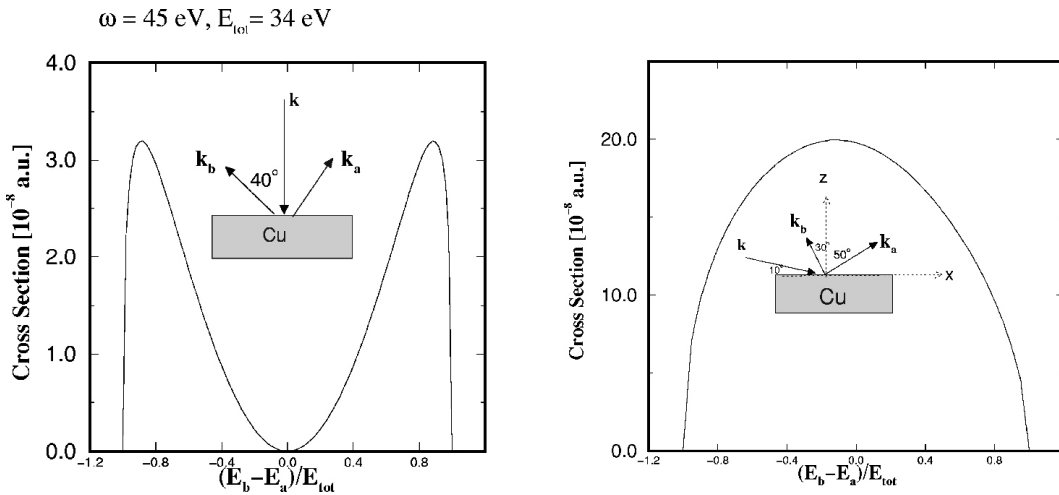


Abbildung 2.16.: Wirkungsquerschnitte der Doppelphotoemission als Funktion der Energieaufteilung zwischen den Elektronen für zwei verschiedene Einschusswinkel. Entnommen aus [Ber98].

sationsvektor steht, wie direkt aus dem Faktor $\hat{e} \cdot (\vec{k}_a + \vec{k}_b)$ aus Gleichung 2.47 hervor geht. Dies spiegelt sich im rechten Bild wieder. Dort fällt das Licht beinahe streifend auf die Probe, woraufhin die Emission zweier Elektronen gleicher Energie am wahrscheinlichsten und der Wirkungsquerschnitt insgesamt deutlich größer ist (man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten).

Eine Erweiterung dieses Modells [FHB⁺00, FBHB02] berechnet die Ein-Elektronen-Grundzustände mit der LMTO-Methode, basierend auf der DFT. Dadurch werden auch Korrelationseffekte im Grundzustand einbezogen. Der Photoemissionsprozess wird dann mit der Layer-Korringa-Kohn-Rostoker (LKRR)-Methode berechnet. Diese liefert die Ein-Teilchen-Zustände $|\psi(\vec{k}_1)\rangle$, $|\psi(\vec{k}_2)\rangle$, welche analog dem oben beschriebenen Verfahren durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential zu einem Zwei-Teilchen-Zustand $|\psi^{(2)}\rangle$ verbunden werden. Einige wichtige Ergebnisse folgen aus den numerischen Berechnungen des Modells, die aufgrund der allgemeinen Annahmen für alle Metalle gelten sollten.

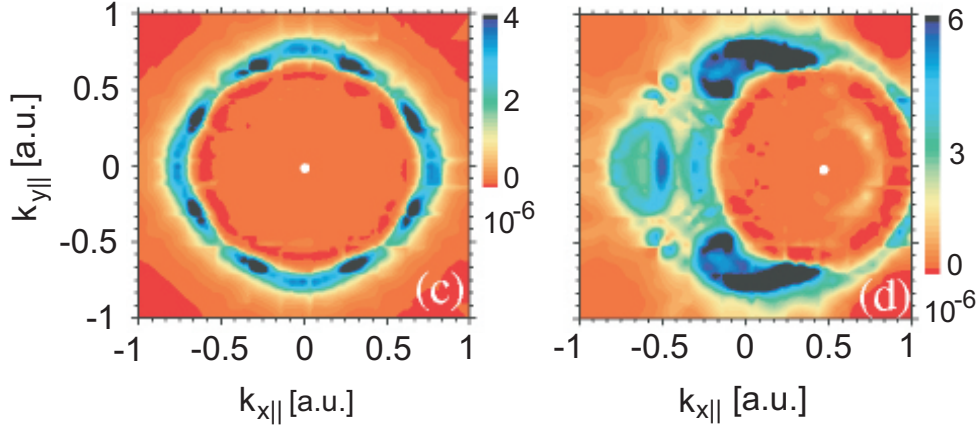


Abbildung 2.17.: Simulation der Winkelverteilung der Doppelphotoemission von der Fermikante eines Cu(001)-Kristalls. Das erste Elektron wird an der Stelle des weißen Punktes, unter 0° (links) bzw. 30° (rechts), detektiert. Entnommen aus [FBHB02].

In Abbildung 2.17 ist die Intensität der Doppelphotoemission für verschiedene Emissionsrichtungen des ersten Elektrons dargestellt. Um diesen Punkt ist die Intensität des zweiten Elektrons minimal, was als *Austausch-Korrelationsloch* (*Exchange-correlation hole*) bezeichnet wird. Es ist eine unmittelbare Folge sowohl der Elektron-Elektron-Abstoßung als auch der Austausch-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 2.1.2), welche die beiden Elektronen davon abhält, mit einem Abstand kleiner der Abschirmlänge mit gleichen Wellenvektoren emittiert zu werden. Für größere Abstände wird die DPE-Intensität aufgrund der geringeren Wechselwirkung zwischen den Elektronen kleiner. Dieses Korrelationsloch müsste also in jeder Doppelphotoemissionsmessung von Metallen sichtbar sein, nur seine Größe wäre eine Eigenschaft des Materials.

Desweiteren bestätigen die Rechnungen die Vermutung, dass Doppelphotoemission wesentlich oberflächensensitiver als Einfach-Photoemission ist. Die einfache Annahme einer exponentiell abfallenden Austrittswahrscheinlichkeit eines einzelnen Elektrons halbiert die effektive Austrittstiefe zweier Elektronen. In der Tat zeigen die theoretischen Vorhersagen keine Änderungen in den Spektren, wenn man mehr als fünf Atomlagen in die Rechnung einbezieht [FBHB02].

2.4.3. Cooperpaaremission

Nach den zuvor allgemeinen Betrachtungen der Doppelphotoemission soll hier die Frage beantwortet werden, wie sich die Wirkungsquerschnitte für eine Cooper-Paar-Wechselwirkung zwischen den Elektronen berechnen und die intrinsischen Eigenschaften der Paarung durch den Photoemissionsprozess auf die Messgrößen übertragen. Dies wurde von K.A. Kouzakov und J. Berakdar untersucht [KB03] und wird im folgenden zusammengefasst.

Es wird ein Prozess angenommen, bei dem ein Photon der Energie ω absorbiert und zwei Elektronen mit den Energien $E_{1,2}$ relativ zum chemischen Potential und Winkeln $\Theta_{1,2}$

detektiert werden. Die Intensität der Doppelphotoemission oder auch der DPE-Strom J_{12} wird aus Zwei-Teilchen-Greensfunktionen und der Loch-Loch-Spektralfunktion $A_{12}^{(-)}$ gewonnen:

$$J_{12} \propto \langle \Psi_{p_1 p_2}^{(-)} | D_{12} A_{12}^{(-)}(E_{12}) D_{12}^\dagger | \Psi_{p_1 p_2}^{(-)} \rangle \quad (2.48)$$

Der bestimmende Faktor des DPE-Stroms ist die Spektralfunktion und diese wird mit Hilfe der BCS-Theorie ausgewertet. Die Coulomb-Wechselwirkung kann in diesem Fall vernachlässigt werden, da die Abschirmlänge, die über wenige Gitterkonstanten reicht, deutlich kleiner ist als die Kohärenzlänge der Cooperpaare, welche einige hundert Nanometer groß sein kann. Man erhält eine Funktion, die sich zu zwei Termen zusammensetzt:

$$A_{12}^{(-)}(k_1 k_2 k'_1 k'_2; E_{12}) = A_{UP}^{(-)}(E_{12}) + A_{CP}(E_{12}) \quad (2.49)$$

Für $T > T_C$ beschreibt der erste Term

$$A_{UP}^{(-)}(E_{12}) = (\delta_{k_1, k'_1} \delta_{k_2, k'_2} - \delta_{k_1, k'_2} \delta_{k_2, k'_1}) f_{k_1} f_{k_2} * \delta(E_{12} - \epsilon_{k_1} - \epsilon_{k_2}) \quad (2.50)$$

zwei unabhängige Normalzustandsanregungen $f_k = 1/[\exp(\beta\epsilon_k) + 1]$, also unkorrelierte Paarzustände (UP), während der andere Teil der Spektralfunktion

$$A_{CP}(E_{12}) = \delta_{k_1, -k_2} \delta_{k'_1, -k'_2} \frac{\Delta_{k_1}(T) \Delta_{k'_1}(T)}{4E_{k_1} E_{k'_1}} \delta(E_{12}) \quad (2.51)$$

die kondensierten, korrelierten Paare (CP) beschreibt. Die aus der BCS-Theorie folgende Funktion für die Energielücke $\Delta_k = \frac{1}{2} \sum_{k'} V(k, k') (\Delta_{k'}/E_{k'})$ enthält den Paarungsmechanismus und sorgt dafür, dass die Intensität der korrelierten Paare oberhalb von T_C verschwindet.

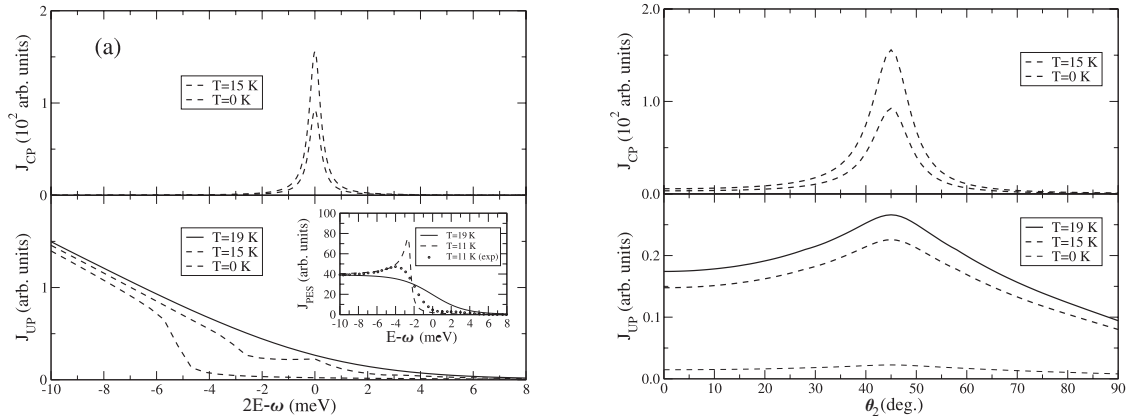


Abbildung 2.18.: DPE-Intensität der korrelierten J_{CP} (oben) und unkorrelierten Beiträge J_{UP} (unten). Links: Energiespektrum der Paare (Energiesumme) relativ zur Fermienergie. Wird die Sprungtemperatur unterschritten, liegt der korrelierte Anteil zwei Größenordnungen über dem unkorrelierten. Rechts: Winkelverteilung des zweiten Elektrons, wenn das erste unter 45° detektiert wurde. Wie erwartet, liefert der korrelierte Teil einen Beitrag bei gleichem Winkel. Entnommen aus [KB03].

Berechnet man den DPE-Strom für beide Terme getrennt, bestätigt sich ein intuitives Bild. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abbildung 2.18 zusammengefasst. Links ist das Energiespektrum des Elektronenpaares, d.h. der Energiesumme beider Elektronen, gezeigt. Wird die Sprungtemperatur unterschritten, bildet sich für die korrelierten Paare ein scharfer Peak um die Fermikante aus. Bekanntlich ist das die Stelle, an der Elektronen, die an der Cooperpaarbildung beteiligt sind, energetisch liegen müssen. Gleichzeitig schwächt sich im gleichen Bereich die Intensität der unkorrelierten Paare ab. Der Wirkungsquerschnitt der korrelierten Paaremission liegt in diesem sehr schmalen Energiefenster mehr als zwei Größenordnung über dem der unkorrelierten Emission. Gleiches gilt für die Winkelverteilung auf der rechten Seite. Die kinetische Energie der Elektronen wird als gleich angenommen ($E_1 = E_2$). Das erste Elektron wird unter einem Winkel θ_1 von 45° detektiert. Dies führt im Fall der korrelierten Emission unterhalb der Sprungtemperatur zu einer Emission des zweiten Elektrons, bevorzugt unter entgegengesetztem Winkel. Dieser Winkel bestimmt sich aus dem Verhältnis von Parallelimpuls im Festkörper und senkrechtem Impuls nach der Absorption des Photons.

3. Experiment

Die Idee, Koinzidenzmessungen von Elektronen aus Festkörpern durchzuführen, ist nicht neu, Experimente sind aber aufgrund der technischen Schwierigkeiten nach wie vor sehr selten. Die Experimente unterscheiden sich je nachdem ob herkömmliche Spektrometer geeignet verschaltet oder eigens neue Geräte entwickelt werden. Das hier verwendete System ist eine Neuentwicklung, welche zuvor von Mirko Hattass begonnen wurde [Hat04]. Sie besitzt im Bezug auf die gewöhnlichen Photoemissionsspektroskopie zwei wesentliche Unterschiede. Erstens werden die Messdaten ereignisbasiert aufgenommen. Das bedeutet, dass für jede Reaktion eines Photons mit dem Festkörper, alle Messgrößen der emittierten Elektronen einzeln aufgezeichnet werden. Dagegen werden sonst üblicherweise die Anzahl der Elektronen für einen bestimmten Punkt im Phasenraum für einen bestimmten Zeitraum gemessen. Zweitens wird hoher Wert darauf gelegt, einen möglichst großen Raumwinkel abzudecken und im Gegenzug verzichtet, die Elektronen mit der größtmöglichen Energieauflösung zu messen. Das ist in gewisser Weise entgegengesetzt der Entwicklung der üblicherweise verwendeten Analysatoren, besitzt jedoch im Bezug auf die Identifizierung und Untersuchung der Doppelphotoemission mehrere Vorteile. Dies soll in einigen Vorbemerkungen näher erläutert werden.

3.1. Vorbemerkungen

Die Untersuchung der Eigenschaften von Photoelektronen aus Oberflächen wird üblicherweise als *winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie* (kurz ARPES - Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy) bezeichnet (eine umfassende Darstellung findet sich z.B. in [Hüf03]) und heute zum größten Teil mit elektrostatischen, hemisphärischen Elektronenanalysatoren durchgeführt. Sie bestehen aus zwei, im Durchmesser verschieden großen Halbkugeln, die auf unterschiedliche Potentiale gesetzt werden können. Eine Kombination zweier dieser Analysatoren ist in Abbildung 3.1 rechts dargestellt. Durch geeignete Wahl der Potentiale können nur Elektronen einer bestimmten Energie und Emissionsrichtung den Zwischenraum so passieren, dass sie auf der gegenüberliegenden Seite austreten und detektiert werden. Um ein vollständiges Energiespektrum zu erhalten werden also unter festem Winkel schrittweise Potentiale für Trajektorien verschiedener Energien eingestellt und die Zählrate registriert. Über Ein- und Austrittsschlitz lassen sich diese Trajektorien weiter einschränken und so die Winkel- und Energieauflösung erhöhen.

Moderne Elektronenanalysatoren verwenden zusätzlich ein Linsensystem am Eingang und einen ortsauflösenden Detektor für den Nachweis. Sie können so einen größeren Winkelbereich gleichzeitig vermessen. Dennoch kann auch mit dieser Erweiterung insgesamt nur ein relativ kleiner Raumwinkel abgedeckt werden, so dass schrittweise die Probe gekippt oder gedreht werden muss, um alle Emissionsrichtungen zu erfassen. Für eine ausreichende Nachweisrate kann der Photonenfluss beinahe beliebig erhöht werden, solange nicht so viele Elektronen emittiert werden, dass Raumladungseffekte die Energieverteilung beeinflussen. Der Grund für die häufige Nutzung dieser Kugelanalysatoren ist die extrem hohe Energieauflö-

sung. Man kann niedrige kinetische Elektronenenergien mit einer Auflösung im μeV -Bereich messen [KKY⁺05]. Werden die Elektronen durch harte Röntgenstrahlung emittiert und haben sehr hohe kinetische Energien, so sind Auflösungen bis zu 1/140.000 möglich [TYT⁺05].

Grundsätzlich lassen sich zwei oder mehrere dieser Analysatoren für ein Koinzidenzexperiment verwenden und dies wird auch vielfach erfolgreich getan (z.B. [SGR⁺04a, vRWD⁺10]). Ein gravierender Nachteil ergibt sich durch den kleinen Akzeptanzwinkel der Detektoren, denn von diesem hängt die Nachweiswahrscheinlichkeit P_c für ein koinzidentes Ereignis wesentlich ab [Hat04]:

$$P_c = \frac{\Delta\Omega_1}{2\pi} \frac{\Delta\Omega_2}{2\pi} \quad (3.1)$$

$\Delta\Omega_{1,2}$ bezeichnen hier die Raumwinkel, die durch die beiden Detektoren abgedeckt werden. Es ist also für Koinzidenzexperimente grundsätzlich günstig, den Öffnungswinkel der Detektoren so groß wie möglich zu machen, wenn man nicht gezielt einen bestimmten Punkt des Phasenraums untersuchen oder auf die Winkelinformation verzichten möchte. Bei Auger-Photoelektron-Koinzidenzexperimenten sind in der Regel beide Elektronenenergien genau bekannt, so dass die Vorauswahl der Energie keine Einschränkung darstellen muss. Verzichtet man im anderen Fall auf die Winkelinformation, so können die Analysatoren in einem winkelintegrierenden Modus betrieben werden und der abgedeckte Raumwinkel wird durch das Linsensystem entsprechend größer.

Die Höhe der Nachweisrate wird aber noch von einem zweiten Punkt entscheidend bestimmt. Um diese zu erhöhen, könnte man auf die naheliegende Idee kommen, mehr Photonen auf die Oberfläche zu lenken. Leider kann der Photonenfluss, anders als bei einem gewöhnlichen Photoemissionsexperiment, aber nicht beliebig erhöht werden, da der Detektor nicht unterscheiden kann, ob beide Elektronen von einem oder von zwei Photonen ausgelöst wurden. Die Emission von zwei Elektronen unabhängig voneinander durch zwei Photonen liefert keine Information über deren Wechselwirkung. Diese Ereignisse fließen als unkorrelierter Untergrund in die Messung ein und sind nicht von echten Ereignissen unterscheidbar. Die Rate dieses unkorrelierten Untergrunds steigt aber quadratisch mit der Intensität, die der echten Koinzidenzen nur linear. Deshalb führt eine Erhöhung der Lichtintensität, unabhängig von ihrem absoluten Wert, zu einer Verschlechterung des Signal- zu Rauschverhältnisses. Anders ausgedrückt: Das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte von Einfach- und Doppelphotoemission legt für einen gegebenen Photonenfluss das theoretisch mögliche Signal- zu Untergrundverhältnis fest. Die Nachweisrate könnte dann nur erhöht werden, indem die Wiederholrate der Reaktion erhöht, also der Abstand aufeinanderfolgender Lichtpulse verringert wird.

Elektronenkoinzidenzexperimente an Oberflächen wurden bedingt durch diese Schwierigkeiten erst im vergangenen Jahrzehnt mit der Entwicklung neuer Nachweismethoden ein relevantes Forschungsfeld. Der erste Nachweis gelang C. Gazier und J.C. Prescott allerdings schon 1970 [GP70]. Sie maßen die Pulshöhe von Photoelektronen, welche mit 20 keV auf einen Detektor beschleunigt wurden. Die Unterschiede in den Pulshöhen führten sie auf das Auftreffen von zwei Elektronen gleichzeitig zurück. Dass es sich dabei um echte Doppelphotoemission handelte, konnte durch extreme Verringerung des Photonenflusses und den Vergleich mit einer Messung unterhalb der Schwelle, ab der die Emission von zwei Elektronen mit einem Photon energetisch möglich ist, nachgewiesen werden.

Weitere Eigenschaften von Elektronenpaaren an Oberflächen wurden 1987 von H.W. Biesler et al. [BBD⁺87] untersucht. In dieser Messung wurden Elektronenpaare mit einem *Dop-*

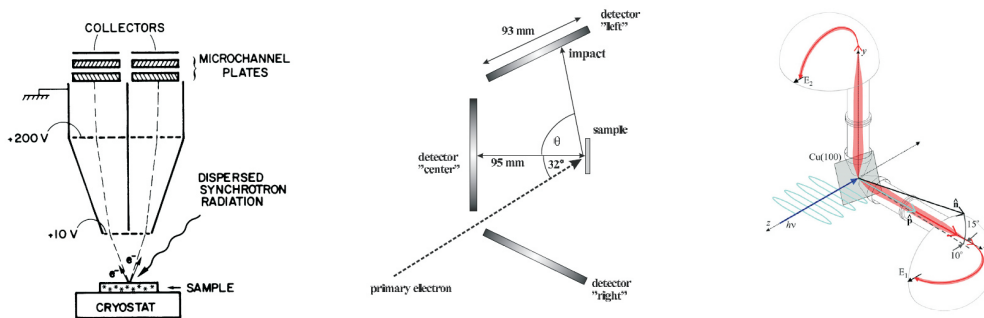


Abbildung 3.1.: Überblick über verschiedene Konzepte zur Messung von koinzidenten Elektronenpaaren an Oberflächen. Links: von Biester et al. verwendetes Doppelphotoemissionspektrometer. Elektronen werden in einem Flugzeitspektrometer getrennt auf zwei Detektoren beschleunigt [BBD⁺87]. Mitte: drei orts- und zeitauflösende Detektoren werden in Koinzidenz geschaltet, so dass in einer Ebene nahezu der gesamte Raumwinkel abgedeckt werden kann [SWK07]. Rechts: Doppelphotoemissionspektroskopie mit zwei hemisphärischen Elektronenanalysatoren. Geringe Raumwinkelabdeckung aber hohe Auflösung können vorteilhaft sein, wenn nur eine bestimmte Stelle des Phasenraums untersucht werden soll [vRWD⁺10].

pelflugzeitspektrometer aufgenommen (Abbildung 3.1 links). Es besteht aus zwei voneinander getrennten Bereichen mit je einem Detektor. Auf jedem Detektor wird jeweils eines der beiden Elektronen nachgewiesen. Mittels einer Koinzidenzschaltung können die Elektronen als Paare identifiziert werden. Die Untersuchung von verschiedenen Edelgasen, welche auf einer Oberfläche adsorbiert wurden, lieferte den Nachweis der Existenz einer Emission von zwei Elektronen nach Absorption eines Photons. Durch die Variation der Photonenenergie und Messung der Koinzidenzrate erhielten sie erste Aufschlüsse über mögliche Doppelphotoemissionsprozesse, wie (Mehrfach-)Streuung und direkte Doppelphotoemission.

Spätere Doppelphotoemissionsmessungen von Herrmann et al. [HSSK98] verzichteten ebenfalls auf die Abdeckung des vollen Raumwinkels und wurden mit zwei Detektoren, die unter einem festen Winkel (40°) zur Oberflächennormalen angebracht waren, durchgeführt. Durch die Messung der Flugzeit konnte erstmals die Energie beider Elektronen bestimmt werden. Ähnliche Apparaturen wurden für die Messung von Elektronenstreuexperimenten verwendet, bei denen ein auf die Probe treffender Elektronenstrahl, Elektronen aus der Oberfläche auslöst und beide koinzident nachgewiesen werden [FGM⁺98].

In neueren Messungen wurden verschiedene Versuchsanordnungen genutzt, unter anderem ein ortsauflösender Detektor mit einem Loch in seiner Mitte, in dem sich ein Elektronenkollektor befand. Über die Flugzeit konnte die Energie und über den Ort der Impuls der Elektronen bestimmt werden und so die Winkelverteilung eines Elektrons relativ zu einem orthogonal zur Oberfläche emittierten Elektrons gemessen werden [SWKK06]. Um keine Vorauswahl des Emissionswinkels eines Elektrons aufgrund der Detektorgeometrie zu treffen, wurden in darauffolgenden Experimenten zwei bzw. drei ortsauflösende Detektoren nebeneinander verwendet (Abbildung 3.1 mitte) [SWK07].

Ein etwas anderes Konzept wurde in Frankfurt erstmalig von Mirko Hattass umgesetzt [HJC⁺04]. Das von ihm verwendete Flugzeitspektrometer stellt gewissermaßen eine Adaptierung des vielfach in atomphysikalischen Experimenten eingesetzten COLTRIMS-Systems [DMJ⁺00] für Oberflächen dar. Diese Experimente finden üblicherweise in der Gasphase statt

und die Reaktion, z.B. der Stoß eines Ions mit einem Atom oder die Photoionisation eines Moleküls findet immer innerhalb des Spektrometers statt. Umgebenen von homogenen elektrischen und magnetischen Feldern werden die geladenen Reaktionsprodukte auf einen oder mehrere ortsauflösende Detektoren geführt. Durch Messung des Auftreffortes sowie der Flugzeit können Anfangsimpulse aller Teilchen berechnet werden. Die Daten werden dabei für jedes Reaktionsereignis einzeln gespeichert, so dass bei der Auswertung beliebige Projektionen oder Differenzierungen vorgenommen werden können. Bei der Übertragung dieses Messprinzips auf Koinzidenzexperimente an Oberflächen ergeben sich zahlreiche Vorteile. Beide Elektronen können gleichzeitig auf demselben Detektor nachgewiesen werden und es wird keine Vorauswahl bezüglich ihrer Energie oder Emissionsrichtung getroffen. Bei geeigneter Wahl der elektrischen und magnetischen Felder kann der gesamte Raumwinkel erfasst werden und erst im Nachhinein lassen sich bestimmte Energie- oder Winkelverteilungen der beiden Elektronen betrachten, was bedeutet, dass alle tatsächlich stattgefundenen Reaktionen prinzipiell beobachtet werden können. Ein auf die Anforderungen einer Messung an Supraleitern optimiertes Spektrometer wurde für diese Messung zusammen mit Stefan Voss [Vos11] entwickelt. Es wird nach der folgenden Darstellung des gesamten experimentellen Aufbaus in Abschnitt 3.3 beschrieben. Da alle Experimente an einem Synchrotron durchgeführt werden mussten, findet sich eine Darstellung seiner Funktionsweise am Ende des Kapitels.

3.2. Versuchsaufbau

Einen Überblick über den experimentellen Aufbau und die Anbindung an die Beamline des Synchrotrons liefert Abbildung 3.2. Wie alle Photoemissionsexperimente muss auch dieses im niedrigem Ultrahochvakuum und somit in einer Vakuumkammer durchgeführt werden. Dies liegt daran, dass die meisten atomar reinen Metalloberflächen, insbesondere Blei, sehr reaktiv sind und schon kurz nach einer Reinigung bei Umgebungsdruck die obersten Schichten oxidiert wären. Erst bei Vakua niedriger als 10^{-9} mbar bleibt eine gereinigte Oberfläche ausreichend lange unverändert. Ein zweiter Grund ist, dass die zur Messung verwendeten Photonenenergien im Bereich ionisierender Strahlung liegen, so dass sich auch der Lichtstrahl immer im Vakuum befinden muss. Eine differentielle Pumpstufe bildet die Verbindung von Kammer und Strahlrohr und stellt den richtigen Abstand zum Ende des Strahlrohrs her, so dass sich die Probe im Fokuspunkt des letzten Spiegels befindet. Über ein Ventil lässt sich die Kammer vom Strahlrohr abtrennen, wenn die Probe gereinigt werden muss. Zusätzlich kann, falls notwendig, ein Filter für höherenergetische Photonen und ein vier-Wege-Kollimator zur räumlichen Begrenzung in den Strahl geschoben werden.

Das Experiment wurde zweimal mit leicht veränderten Aufbauten durchgeführt, wobei die Hauptunterschiede im Vakuumsystem bestanden. Die Messkammer besteht aus einer 600 mm langen Edelstahlkammer an deren Enden sich zwei CF250 Flansche befinden. An einen dieser Flansche wird der Detektor mit dem Spektrometer montiert. Im unteren Teil der Kammer befinden sich die Vakuumpumpen, eine Pfeiffer TMU520 Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe (TSP) in einem sogenannten Cryopanel. Dieser Cryopanel ist im wesentlichen ein doppelwandiger Hohlzylinder. Der Zwischenraum der Wand kann je nach Bedarf mit Kühlwasser oder flüssigem Stickstoff befüllt werden. Innerhalb des Hohlzylinders befindet sich die Titansublimationspumpe. Durch Heizen eines Titanfilaments wird die Innenseite mit Titan bedampft, so dass die gesamte Fläche Restgas chemisch binden kann. Die Pumpleistung hängt sowohl vom Restgasdruck während des Betriebs, als auch wesentlich vom

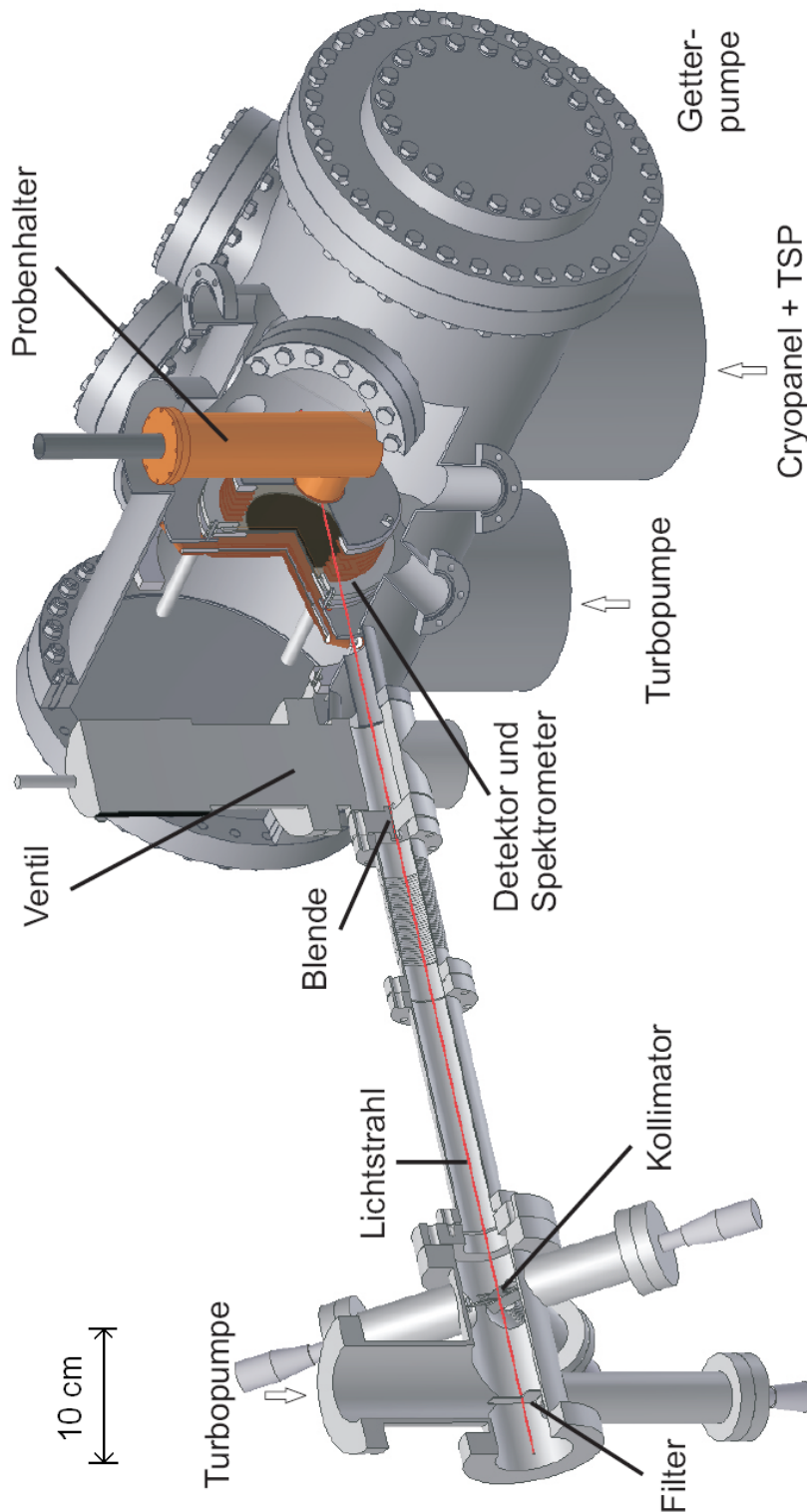
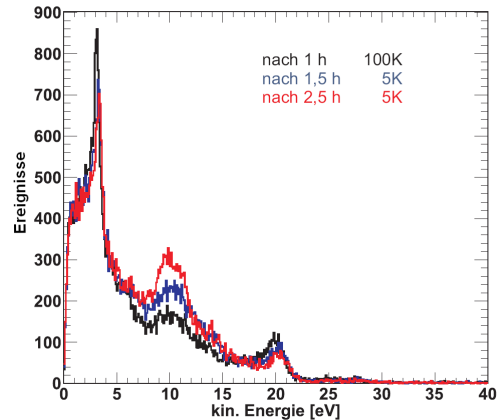


Abbildung 3.2.: Überblick über den Versuchsaufbau. Auf dem Endflansch einer Seite wird der Detektor und das Spektrometer montiert. An den unteren Flanschen befinden sich die Vakuumpumpen, eine Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe in einem Cryopanel. Auf dem oberen großen Flansch wird der Kryostat mit dem Probenhaltersystem auf einem *xyz*-Manipulator und einer Drehdurchführung befestigt. Die Kammer wird über ein Ventil mit einer differentiellen Pumpstufe verbunden. Sie stellt den Anschluss an die Beamline her.

Abbildung 3.3: Kinetische Energie der Elektronen aus Pb(111) bei 25 eV Photonenenergie, vor und während der Messung bei supraleitender Temperatur. Schon nach kurzer Zeit verändert sich das Spektrum deutlich. Die Erhöhung des Peaks um 10 eV und die Abschwächung der Intensität an der Fermikante (bei 20 eV) sind Indizien für die Adsorption von Restgas an der Oberfläche.



verwendeten Kühlmittel ab (siehe auch [Var06a]). Sie beträgt ca. 1700 l/s für H_2 bei Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel. Bei einem Vakuum von 10^{-10} mbar reicht das Heizen des Drahtes bei 48 A für ein bis zwei Minuten aus, um diese Pumpleistung über eine Messperiode von 10 bis 20 Stunden aufrecht zu erhalten [Var06b].

Um diesen niedrigen Druckbereich zu erreichen, wird die Kammer zunächst von zwei in Serie geschalteten Turbomolekularpumpen (Peiffer TMU520 und TMU071) und einer Membranpumpe evakuiert und danach bei ca. 150°C für 70 bis 80 Stunden ausgeheizt. Nach mehrmaliger Verwendung der TSP wurde ein Endvakuum von $1 - 2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht, was sich geringfügig verschlechterte, nachdem das Ventil zum Strahlrohr geöffnet wurde. Mit diesem Aufbau zeigte das Energiespektrum der Elektronen bei Zimmertemperatur bis zu 10 Stunden, bei 100 K bis zu fünf Stunden und bei 5 K ca. eine halbe Stunde keine Veränderung.

Bei längerem Messen tauchte ein zusätzlicher Peak (siehe Abbildung 3.3) auf. Eine einfache Abschätzung deutet auf die Adsorption von Restgas auf der Oberfläche hin. Nimmt man an, jedes auf die Oberfläche treffende Teilchen verbleibt dort, sollte die vollständige Bedeckung mit einer Atomlage bei einem Vakuum von 10^{-6} mbar eine Sekunde dauern. Diese Annahme eines derart hohen Haftkoeffizienten ist bei der niedrigen Proben temperatur gerechtfertigt. Bei dem im Experiment vorliegenden Restgasdruck läge die Wiederbedeckungszeit bei wenigen Stunden, was sich gut mit der beobachteten Zeit deckt. Der auftauchende Peak stammt also aus der Emission von Valenzelektronen aus Adsorbaten.

Um welches Adsorbat es sich dabei handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Der Vergleich mit einer Messung, bei der schrittweise eine Pb(111)-Oberfläche mit CO bedeckt wurde [MMT⁺06], liefert eine sehr gute Übereinstimmung der Position des auftauchenden Peaks bei gleichzeitiger Intensitätsverringerung des vormals dominanten Peaks bei 2,5 eV kinetischer Energie. In der genannten Arbeit spaltet sich der Adsorbatpeak aber recht deutlich in zwei Peaks, die ca. 1 eV voneinander getrennt sind, was hier nicht beobachtet wird. Die Energieauflösung sollte jedoch hoch genug sein, um eine solche Spaltung grundsätzlich beobachten zu können. Es ist daher nicht auszuschließen, dass sich verschiedene Adsorbate auf der Oberfläche befanden, welche die Trennung der Peaks verschmieren.

Um die Messzeit bei niedrigen Temperaturen zu verlängern, wurden zwei Änderungen an der Kammer vorgenommen. Der Anstieg des Drucks in der Kammer beim Öffnen des Ventils zum Strahlrohr legte den Verdacht nahe, dass ein wesentlicher Teil der Adsorbate aus dem Strahlrohr kommt. Um dies zu verhindern, wurde eine Lochblende von 1 mm Durchmes-

ser zwischen Strahlrohrendflansch und Kammereingangsflansch montiert. Dies hatte darüber hinaus eine reinigende Wirkung auf die Spektren, es wurde deutlich weniger Untergrund aufgenommen. Die zweite Änderung betraf das Vakuumsystem. Es wurde eine weitere Vakuumpumpe am Endflansch gegenüber dem Detektor angebracht. Es handelt sich dabei um eine Getterpumpe, SAES NEG GP 500 MK5, die ähnlich der TSP das Restgas chemisch bindet. Allerdings wird in diesem Fall das Gettermaterial nicht verdampft, sondern für mindestens 45 Minuten auf 450°C erhitzt. Dadurch lösen sich einige der schwach gebundenen Stoffe und können abgepumpt werden. Die stark gebundenen Stoffe diffundieren in das Material und die Oberfläche wird so wieder chemisch aktiv. Die Pumpe liefert nach der Aktivierung eine Saugleistung von 1900 l/s für H_2 [SAE01].

Gemessen wurde das Vakuum mittels einer Leybold IE514 Extraktorröhre und die Restgasbestandteile konnten mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers MKS Microvision+ charakterisiert werden. Mit diesen Umbauten wurde ein Restgasdruck von $3 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Im Restgasspektrum liefert H_2 den größten Beitrag. Ansonsten finden sich die üblichen Bestandteile der Luft (N_2 , O_2), sowie die Wassersignatur bei den Massen 16, 17 und 18, was für ein insgesamt sehr sauberes Vakuum spricht. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Vos11]. Das Energiespektrums zeigte dann bei 5 K Proben temperatur über einen Zeitraum von mehr als 15 Stunden keine Veränderung.

3.3. Flugzeitspektrometer

Wie zuvor beschrieben, stellt die gleichzeitige Verwendung von elektrostatischen und magnetischen Feldern die hohe Raumwinkelakzeptanz von COLTRIMS-Spektrometern her. Elektronen werden auf Zyklotronbahnen eingeschlossen und auf den Detektor beschleunigt. Bei geeigneter Wahl der Felder sind vergleichsweise lange Flugzeiten und damit eine hohe Energieauflösung möglich. Das hier verwendete Flugzeitspektrometer wurde aber für eine Messung von Supraleitern ausgelegt und bei dieser konnte kein magnetisches Feld verwendet werden. Die Ursache dafür ist, dass Supraleiter als ideale Diamagneten Gegenfelder zu äußeren Magnetfelder aufbauen, um diese aus ihrem Inneren zu verdrängen. Die Überlagerung beider in der Nähe der Oberfläche führt zu einem resultierenden inhomogenen Magnetfeld, welches die Elektronenbahnen so verändert, dass eine genaue Berechnung der Impulse nicht mehr möglich wäre. Dennoch konnte optional ein Magnetfeld angelegt werden, um in der nicht-supraleitenden Phase einen hochauflösenden Vergleich der Daten zu erhalten. Zudem wirkt sich die Detektortotzeit hier nicht so stark aus, da mit niedrigerem Feld gearbeitet werden konnte und so der zeitliche Abstand der Elektronen größer ist.

Das Spektrometer mit Detektor ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die gesamte Konstruktion wird von sechs Gewindestangen getragen, die auf einem von der Vakuumkammer elektrisch isolierten Basisring befestigt sind. Die Anode ist direkt mit den Gewindestangen verbunden, sowie eine drüber liegende Platte, auf welcher der Detektor montiert ist. Das hohe elektrische Feld der Vorderseite des Detektors wird über ein Gitter, welches an der Detektorfrontplatte befestigt ist, vom Spektrometer abgeschirmt. Ein zweites Gitter in 6 mm Abstand, bildet das eine Ende des Spektrometers. Beide besitzen eine Maschenweite von $250\ \mu\text{m}$ und eine Transmission von 80 %. Die Kombination aus zwei Gittern erlaubt es, durch Anlegen eines Gegenfeldes, Elektronen, die im Spektrometer durch Elektronenstoß oder reflektierte Photonen entstehen, so weit zu verzögern, dass sie zeitlich deutlich hinter der eigentlichen Verteilung liegen (siehe Abbildung 3.5).

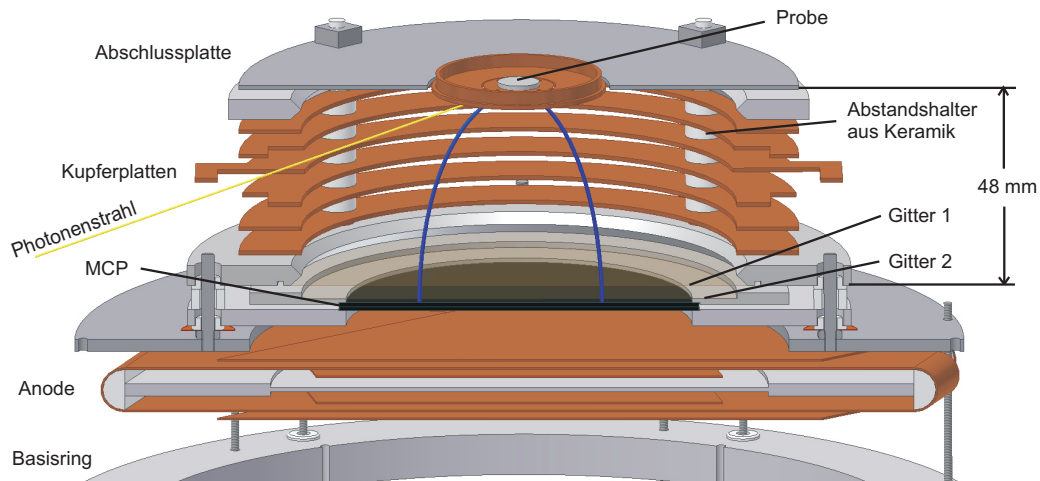
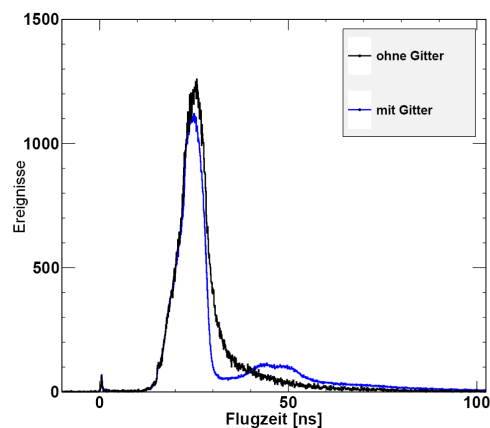


Abbildung 3.4.: Skizze des verwendeten Spektrometers. Insgesamt acht Ringelektroden sorgen für ein homogenes elektrisches Feld, in dem emittierte Elektronen auf den Detektor beschleunigt werden. Die Abschlussplatte liegt wie die Probe auf Erdpotential und sie sorgt mit einem Gitter am Ende des Spektrometers für einen sauberen Feldabschluss. Ein zweites Gitter direkt vor den MCP's stellt ein Gegenfeld im Zwischenraum zu dem ersten Gitter her, so dass Elektronen, die nicht von der Probe kamen, den Detektor deutlich verzögert erreichen.

Abbildung 3.5: Vergleich der Flugzeitverteilung mit (blau) und ohne (schwarz) zweites Gitter als Spektrometerabschluss. Deutlich zu erkennen ist die Verzögerung der Streuelektroden, die durch das Gegenfeld zwischen den Gittern hinter die eigentliche Verteilung geschoben werden.



Das eigentliche Spektrometer besteht aus acht Kupferringelektroden, die durch Keramikhülsen jeweils fünf Millimeter voneinander entfernt sind. Jede Elektrode ist mit ihrem Nachbarn über einen $1\text{ M}\Omega$ Widerstand verbunden, so dass sich im Innern ein homogenes elektrisches Feld ausbildet. Dieses wird eingestellt, indem die Abschlussplatte auf Erdpotential und das erste Gitter auf eine Spannung von 35 V gelegt wird. Aufgrund des Einfallswinkels von 70° zur Oberflächennormalen wird nur an einer Elektrode eine Auswölbung benötigt, durch die der Photonenstrahl in das Spektrometer eintreten kann. Das Spektrometerende bildet eine Edelstahlscheibe mit einer Öffnung von 40 mm Durchmesser, die auf das Hitzeschild des Spektrometers angepasst wurde, so dass beide Teile in der Messposition eine möglichst homogene Fläche bilden. Simulationen und die Berechnung der Elektronenflugbahnen für verschiedene Spektrometereinstellungen sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

3.3.1. Berechnung der Trajektorien

Da elektrisches und (gegebenenfalls) magnetisches Feld lediglich entlang der z -Achse wirken, lassen sich die Bewegungsgleichungen entkoppeln. So entspricht die Trajektorie der Elektronen im einfachsten Fall mit einer Spektrometerregion und ohne Magnetfeld, der des schrägen Wurfs und die Impulse lassen sich nach

$$p_x = \frac{x}{t} m_e \quad (3.2)$$

$$p_y = \frac{y}{t} m_e \quad (3.3)$$

$$p_z = \left(\frac{s}{t} - \frac{1}{2} a t \right) m_e \quad (3.4)$$

berechnen.

Etwas komplizierter wird die Berechnung des z -Impulses, will man die zweite Spektrometerregion (Gegenfeld) berücksichtigen. Diese ist zwar nur wenige Millimeter lang, aber die Flugzeit der Elektronen in ihr ist dennoch nicht vernachlässigbar. Die Berechnung soll hier kurz skizziert werden, eine ausführliche Darstellung findet sich in [Fou03]. Die Geschwindigkeit in der zweiten Spektrometerregion hängt bei der Berechnung offensichtlich davon ab, wie lange und wie stark das Elektron im ersten Abschnitt beschleunigt wurde. Dies führt zu zwei Gleichungen für die Geschwindigkeit

$$v_0 = \frac{s_1}{t_1} - \frac{1}{2} a_1 t_1 \quad (3.5)$$

$$v_0 = \frac{s_2}{t_2} - \frac{1}{2} a_2 t_2 - a_1 t_1 \quad (3.6)$$

Führt man die eigentliche Messgröße $t = t_1 + t_2$ ein und ersetzt t_2 im obigen Gleichungssystem, so erhält man eine kubische Gleichung für Potenzen von t_1 . Deren Lösung lässt sich wiederum in 3.5 einsetzen und daraus der z -Impuls berechnen. Die Simulation dieser Trajektorien ist in Abbildung 3.6 links dargestellt. Gezeigt sind die Flugbahnen von Elektronen mit 8 eV kinetischer Energie am Startpunkt und Startwinkeln von 0 - 70° zur Oberflächennormalen.

Legt man ein homogenes Magnetfeld in z -Richtung an, werden die Elektronen auf eine Zyklotronbahn gezwungen. Die Bewegungsgleichungen für die Berechnung der x - und y -Impulse

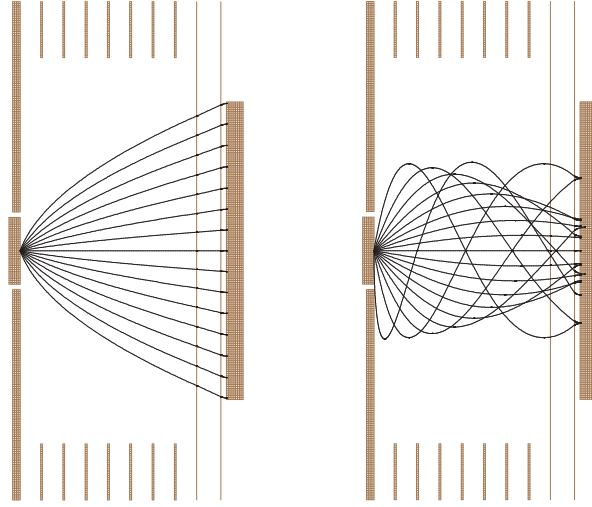


Abbildung 3.6.: Mit *SimIon* simulierte Trajektorien für das Spektrometer ohne (links) und mit (rechts) Magnetfeld. Im Fall ohne Magnetfeld beträgt die kinetische Startenergie der Elektronen 8 eV und der Startwinkel wird von $\pm 70^\circ$ um die Oberflächennormale variiert. Dies ist die maximale Raumwinkelakzeptanz für das verwendete elektrische Feld. Da durch Anlegen eines Magnetfeldes die Elektronen auf Zyklotronbahnen eingeschlossen sind, kann die Feldstärke im Spektrometer auf 1 V/cm verringert. Dadurch erhöht sich die Akzeptanz auf 90° für Elektronen bis 15 eV kinetischer Energie.

entkoppeln dann von der Bewegung in z -Richtung, da sowohl $E_{x,y}$ als auch $B_{x,y}$ gleich Null sind. Aus der Zyklotronbewegungsgleichung

$$x(t) = \frac{p_x}{m_e \omega} (\cos(\omega t) - 1) + \frac{p_y}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad (3.7)$$

$$y(t) = \frac{p_y}{m_e \omega} (1 - \cos(\omega t)) + \frac{p_x}{m_e \omega} \sin(\omega t) \quad (3.8)$$

ergeben sich nach Umformung die Elektronenimpulse [Hat04]:

$$p_x = \frac{m_e (bx - ay)}{a^2 + b^2} \quad (3.9)$$

$$p_y = \frac{m_e (-ax - by)}{a^2 + b^2} \quad (3.10)$$

mit

$$a = \frac{1 - \cos(\omega t)}{\omega}, b = \frac{\sin(\omega t)}{\omega}, \omega = \frac{e}{m_e} B \quad (3.11)$$

Die Trajektorien mit einer deutlich niedrigerer Spektrometerspannung (6 V) und einem Magnetfeld von 5,5 Gauss sind in Abbildung 3.6 rechts dargestellt. Es wurden Elektronen mit 15 eV Startenergie und $\pm 90^\circ$ Startwinkel simuliert. Die Simulation verdeutlicht den Einschluss der Elektronen auf Zyklotronbahnen, so dass die Spektrometerspannung herabgesetzt werden kann. Dies verlängert ihre Flugzeit, wodurch sich wiederum die Auflösung verbessert. Das geschieht allerdings um den Preis, dass alle Elektronen nach einer von der Stärke

des Magnetfeld abhängigen Zeit an ihrem Ausgangsort, bezogen auf x - und y -Koordinate, zurückkehren. Diejenigen, die eine Flugzeit in der Nähe dieser Zeit haben, können nicht berücksichtigt werden, denn sie treffen alle an der gleichen Stelle auf dem Detektor. Daher kann für sie der Parallelimpuls nicht bestimmt werden. Die zugehörige Zeit, die Inverse der Zyklotronfrequenz $f = \frac{|q|B}{2\pi m_e}$, beträgt für das verwendete Magnetfeld von 5,5 G ungefähr 63 ns. Dieser Punkt lässt sich in Abbildung 3.9 rechts deutlich erkennen.

3.3.2. Simulation der Auflösung

Um eine Abschätzung der Energieauflösung zu erhalten, wurde eine Simulation mit dem Programm *Mr. Simulizer* durchgeführt. Es wurde in der Arbeitsgruppe von Till Jahnke bereitgestellt [Jah]. Dazu wurden folgende Werte verwendet:

- Die Gesamtlänge des Spektrometers von der Probe bis zum ersten Gitter beträgt 48,7 mm, der Abstand der beiden Gitter 6 mm.
- Im Fall ohne Magnetfeld beträgt das Absaugfeld 7,1 V/cm, das Gegenfeld beträgt 8,3 V/cm.
- Mit Magnetfeld beträgt das Absaugfeld 1,2 V/cm, das Gegenfeld 1,4 V/cm.

Für hohe Elektronenenergien ergibt sich eine starke Winkelabhängigkeit der Auflösung, wie in Abbildung 3.7 links dargestellt. In diesem Spektrum ist die Energieauflösung für jede kinetische Energie und Emissionswinkel farblich codiert. Sie liegt je nach Winkel für hohe Energien zwischen 1/30 und 1/50. Im für die Detektion der Cooperpaare interessanten Energiebereich (um 8 eV) beträgt die Auflösung für Winkel größer als 30° ca. 200 mV. Wie später erläutert wird, ist es nicht zu erwarten, dass beide Elektronen die Oberfläche senkrecht verlassen, so dass dies ein guter Richtwert für die Auflösung der für die Cooperpaare erwarteten Energie ist.

Experimentell lässt sich die Auflösung bei bekannter Temperatur aus der Faltung der Fermiverteilungsfunktion (siehe Gleichung 2.11) mit einer Gaussfunktion bestimmen. So ergibt sich aus der vollen Breite bei halber Höhe der Gaussfunktion die experimentelle Auslösung. Der Fit eignete sich allerdings nur bedingt für die gewählte Photonenenergie, da bei dieser Anregung der Übergang zweier Bänder genau an der Fermikante liegt. Deshalb wurden verschiedene Auflösungen angenommen und qualitativ mit den Messwerten verglichen. Die beste Übereinstimmung wurde für eine Auflösung von 0,6 eV gefunden (siehe Abbildung A.1), was bei 20 eV kinetischer Energie mit der Simulation übereinstimmt.

Verwendet man zusätzlich ein magnetisches Feld, kann das elektrische Feld deutlich verringert werden (6 V am Ende des Spektrometers, 5 V am letzten Gitter). Dadurch verbessert sich die Energieauflösung, insbesondere für Elektronen mit geringem senkrechten Impuls, wie man in Abbildung 3.9 sehen kann. Allerdings hat dies wie beschrieben den Nachteil, dass ein Teil der Elektronen nicht mehr nachgewiesen werden können. Dies äußert sich im linken Spektrum in einer sprunghaften Verschlechterung der Auflösung für Emissionswinkel größer 80°.

3.4. Detektor

Der Detektor setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Ein Stapel (*Stack*) aus zwei oder drei Mikrokanalplatten (*Microchannelplates* oder kurz *MCP*) dient der Signalverstärkung und

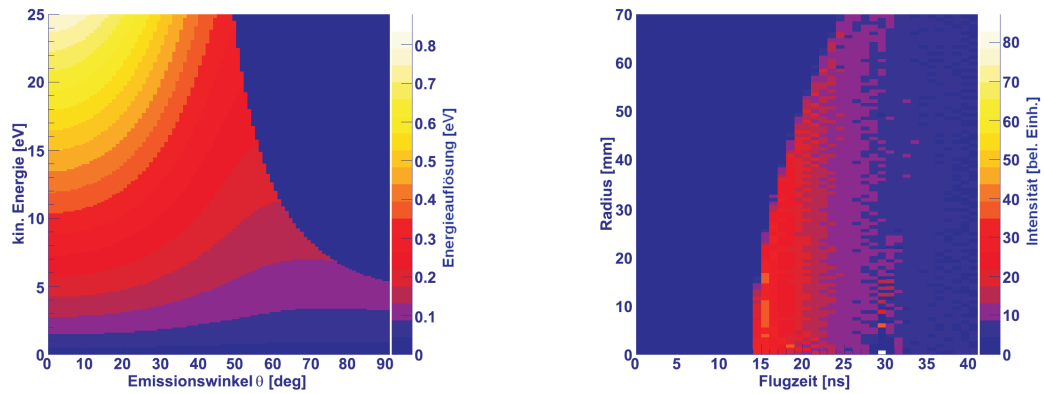
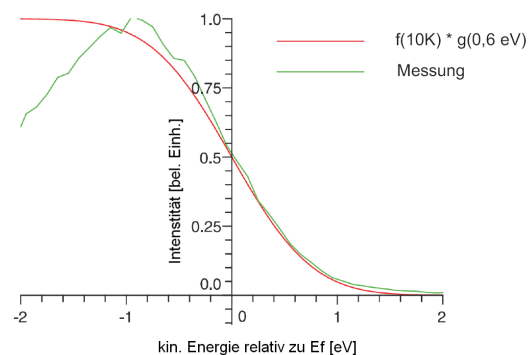


Abbildung 3.7.: Links: Energieauflösung in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen gegen den Emissionswinkel von der Oberfläche. Es wurde eine Zeitauflösung von 200 ps und Ortsauflösung von $100 \mu\text{m}$ angenommen. Die Ausdehnung des Startorts betrug 300 mm. Der volle Raumwinkel ist nur für Elektronen kleiner 6 eV zu erwarten, allerdings landen auch die schnellsten Elektronen mit bis zu 50° auf dem Detektor. Rechts: Flugzeit der Elektronen gegen Auftreffort auf dem Detektor bei isotroper Emission. Die gesamte Flugzeitverteilung ist nur 17 ns breit, d.h. die meisten Elektronen aus Doppelereignisse treffen beinahe gleichzeitig auf den Detektor.

Abbildung 3.8: Bestimmung der Energieauflösung des Spektrometers aus den aufgenommenen Daten. Die grüne Kurve zeigt das Energiespektrum der 25 eV-Messung um die Fermikante. Die rote Kurve beschreibt eine Faltung der Fermifunktion bei 10 K mit einer Gaussfunktion mit einer FWHM von 0,6 eV. Die Gaussfunktion wurde so lange variiert, bis sich die beste Übereinstimmung der Kurven ergab.



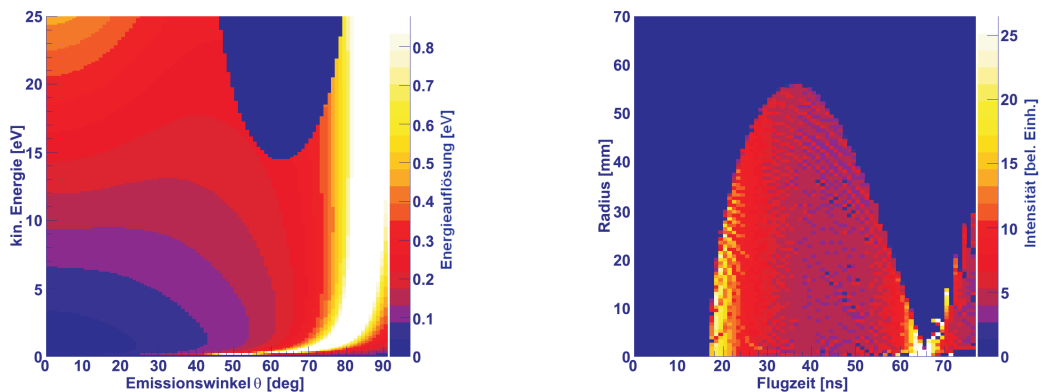


Abbildung 3.9.: Energieauflösung des Spektrometers wie in Abbildung 3.7 für die Messung mit Magnetfeld. Links: Die Energieauflösung verbessert sich ungefähr um den Faktor 2. Der Raumwinkel ist deutlich größer als im Fall ohne Magnetfeld, obwohl die Absaugspannung niedriger ist. Elektronen bis 12 eV landen nun unter allen Winkeln auf dem Detektor. Rechts: Flugzeit der Elektronen gegen Auftreffort auf dem Detektor. Die gesamte Flugzeitverteilung ist nun mehr als 40 ns breit, d.h. Abschattungen in den Spektren, die durch Totzeit der Elektronik entstehen, sollten nun eine wesentlich geringere Rolle spielen.

Flugzeitbestimmung. Dahinter wird mit Hilfe eines mehrfach gewickelten Kupferdrahts, einer sogenannten *Delayline-Anode*, der Ort bestimmt.

3.4.1. Microchannel-Plates

Ein MCP ist eine ca 1,3 mm dicke Bleiglasplatte, in die circa $25 \mu\text{m}$ breite Kanäle eingelassen sind. Das Verhältnis von Kanalöffnungen zu Gesamtoberfläche beträgt dabei ungefähr 50 %. Die Kanäle werden mit einem hochohmigen Material mit niedriger Austrittsarbeit beschichtet, so dass hohe Spannungen zwischen Vorder- und Rückseite angelegt werden können (üblicherweise 800 V bis 1000 V pro Platte). Trifft ein Elektron auf eine Wand, löst es Sekundärelektronen aus, die innerhalb des Kanals weitere Sekundärelektronen erzeugen. Auf diese Weise erreicht man eine Gesamtverstärkung von 10^7 . Um eine ausreichende Nachweiseffizienz zu erhalten, müssen die Elektronen mit einer kinetischen Energie von mindestens 200 eV auf die Vorderseite des MCP's treffen, so dass sie die Elektronenlawine in Gang setzen [GW84]. Dies wird sichergestellt, indem die Vorderseite des MCP-Stapels auf eine Spannung von 200 Volt gesetzt wird.

Damit das elektrische Feld im Spektrometer aber nicht durch die Spannung des MCP's festgelegt wird, muss ein Gitter direkt vor dem MCP angebracht werden. Üblicherweise ist die vordere Platte (Frontplatte) des Detektors elektrisch mit dem vorderem MCP verbunden. In diesem Fall jedoch wurden beide Teile durch einen dünnen Ring aus Kapton, der von beiden Seiten mit Gold beschichtet ist, isoliert. So können beide Seiten getrennt kontaktiert und an der Frontplatte ein Gitter in nur einem Millimeter Abstand vor dem MCP befestigt werden. Der geringe Abstand ist insofern wichtig, als dass er die obere Grenze der Zeitauflösung festlegt. Denn trifft ein Elektron auf das Gitter und löst ein Elektron aus, welches nun mit geringer Energie von dieser Stelle auf den Detektor beschleunigt wird, so trifft es zeitlich

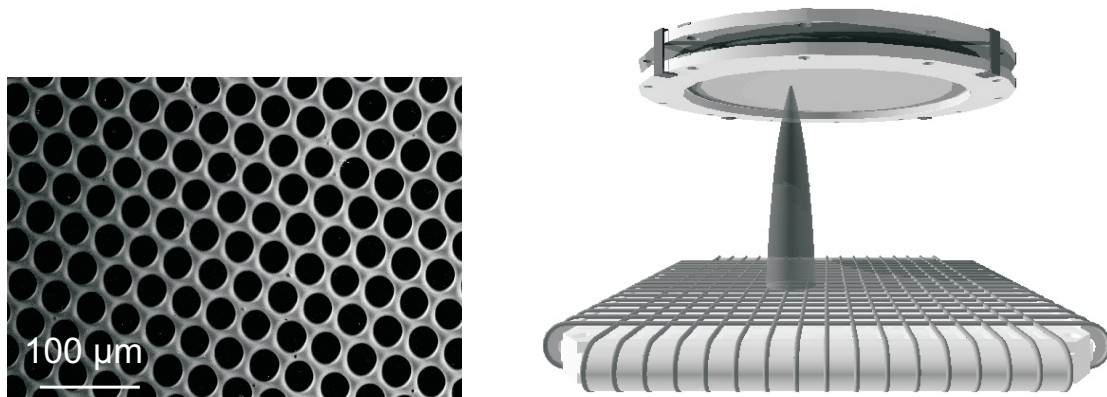


Abbildung 3.10.: Links: Vergrößerung eines MCP's. Entnommen aus [Ind]. Rechts: Kompletter Detektor bestehend aus einem MCP-Stack und einer Quadranode. Die Elektronenwolke tritt aus dem MCP aus und wird in Richtung der Anodendrähte beschleunigt. Aus der Zeitdifferenz der Signale am Ende der Drähte kann der Auftreffort bestimmt werden. Entnommen aus [Fou08].

verzögert auf. Die gemessene Energieverteilung der Elektronen wird also eine Überlagerung der ursprünglichen Elektronenverteilung ohne diesen Effekt und einer dazu zeitlich verzögerten Verteilung sein. Durch den geringen Abstand der Gitter beträgt dieser zeitliche Abstand hier maximal 240 ps.

In diesem Experiment wurden drei MCP's (z-Stack) hintereinander geschaltet, um eine ausreichende Verstärkung zu erreichen. Da die Kanäle in einem Winkel von 10° zur Oberflächennormalen stehen, werden die Platten in entgegengesetztem Winkel aufeinandergelegt, um zu gewährleisten, dass Elektronen unabhängig vom Auftreffwinkel auf eine Wand fallen. Die Elektronenlawine, die das MCP verlässt, sorgt dafür, dass Ladungsträger aus der Spannungsversorgung nachfließen müssen, was als kleiner Spannungspuls kapazitiv ausgekoppelt werden kann. Mit Hilfe dieses Spannungspulses kann der Zeitpunkt des Auftreffens des Elektrons auf dem Detektor bestimmt werden.

3.4.2. Delayline-Anode

Der Auftreffort des Elektrons wird durch eine Delayline-Anode bestimmt. Das Messprinzip basiert auf der Laufzeitmessung von Signalen auf einem Kupferdraht, der auf einem Keramikrahmen aufgewickelt wurde. Trifft die Elektronenlawine, welche die MCP's verlassen hat, auf diesen Draht so fließen zwei Signale von diesem Ort in entgegengesetzter Richtung zu dem jeweiligen Ende des Drahtes. Auf einem einfachen Draht würden diese Signale aufgrund der Dispersion nach kurzer Zeit auseinanderlaufen. Um dies zu verhindern, wickelt man den Draht paarweise und legt beide Leitungen auf leicht unterschiedliche Potentiale (ca. 20 V bis 40 V Differenz). Das Prinzip der Lecherleitung sorgt dafür, dass die Pulse nicht auseinanderlaufen. Die Potentialdifferenz zwischen den Drähten bewirkt, dass sich die Signal-Ladungsträger vorwiegend auf einem Draht, dem sogenannten Signaldraht, sammeln. Die Auskopplung geschieht mit Hilfe eines Transformators. Dies entspricht einer Differenzbildung der beiden Drähte und hat zur Folge, dass Störsignale, die an beide Drähte gleichermaßen koppeln, eliminiert werden.

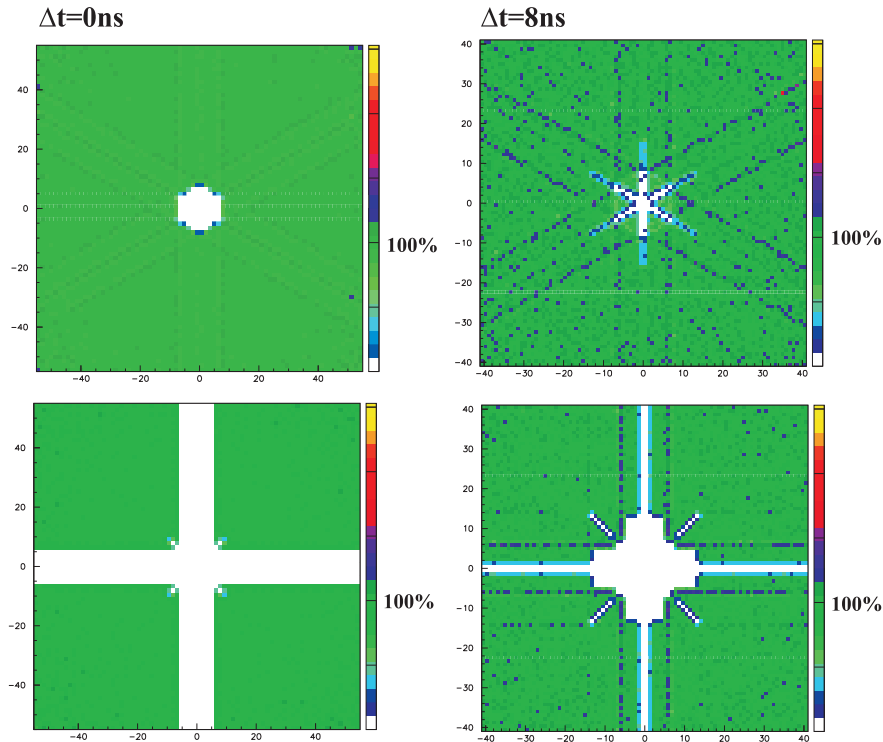


Abbildung 3.11.: Nachweiseffizienz einer Quad- (unten) und einer Hexanode (oben) für ein zweites Elektron, das um die Zeit Δt später auf den Detektor trifft. Das erste Elektron trifft in der Mitte des Bildes auf. Die Totzeit wird im Fall der Hexanode deutlich verringert, dennoch ist sie entlang der Drahtebenen auch 8 ns nach Auftreffen des ersten Teilchens erkennbar. Entnommen aus [Cza].

Da die Ausbreitungsgeschwindigkeit v_a als konstant angenommen werden kann, lässt sich die Koordinate entlang der Ausbreitungsrichtung aus der Zeitdifferenz der beiden Signale errechnen:

$$x = v_a(t_2 - t_1) \quad (3.12)$$

Somit ließen sich aus zwei um 90° gegeneinander gedrehten Drahtebenen die vollständige Ortsinformation eines auftreffenden Teilchens gewinnen. Treffen aber zwei Elektronen in kurzem zeitlichen und räumlichen Abstand auf den Detektor, kann es zu einem zeitlichen Überlappen von Signalen kommen oder aufgrund der Totzeit der Elektronik zum Verlust von Signalen, die einen geringen zeitlichen Abstand haben ($< 10 \text{ ns}$). Um diesen Effekt zu minimieren, wurde ein Detektor mit drei Drahtebenen, einer sogenannten Hexanode, verwendet. Die redundante Information der dritten Lage kann verwendet werden, um Ereignisse, bei denen Signale aus den anderen Ebenen fehlen, zu rekonstruieren. Den Unterschied in der Nachweiseffizienz für zwei kurz aufeinanderfolgende Teilchen veranschaulicht Abbildung 3.11.

3.4.3. Signalverarbeitung

Eine Übersicht über die verwendete Elektronik sowie deren Verschaltung liefert Abbildung 3.12. Für die Signalverarbeitung beziehungsweise -aufzeichnung wurden zwei verschiedene

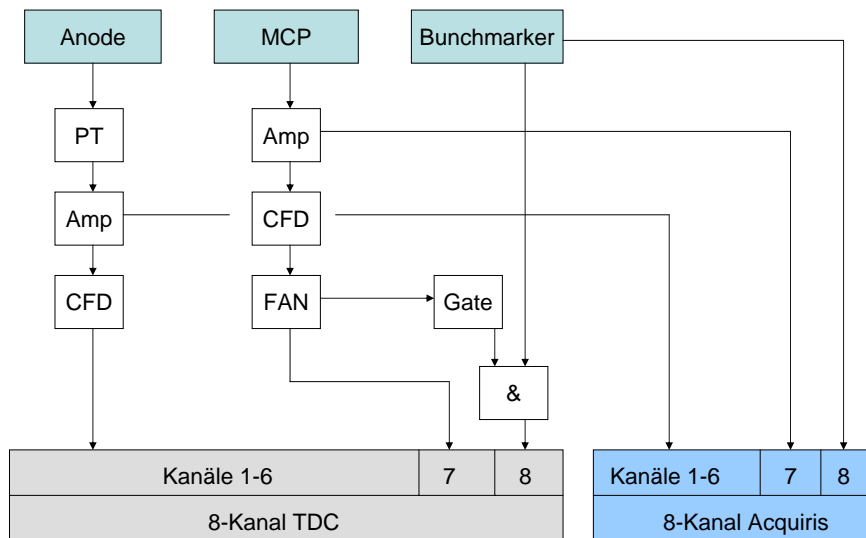


Abbildung 3.12.: Diagramm der verwendeten Elektronik sowie deren Verschaltung. Die Abkürzungen stehen für: *PT* Pulstransformator, *AMP* Verstärker, *Gate* Gate- und Delaygenerator, *CFD* Constant-Fraction-Discriminator, & Logikmodul AND

Aufnahmesysteme verwendet, ein Time-to-Digital-Converter (TDC) und ein Transientenrekorder (Acqiris). Beide zeichnen die Reaktion ereignisbasiert auf und unterscheiden sich im wesentlichen darin, was aufgezeichnet wird. Im Fall des TDCs sind dies die Zeitpunkte, der an den Kanälen ankommenden Pulse, im Fall des Acqiris, die gesamte Pulsform jedes Kanals.

Für beide Aufnahmesysteme müssen die Signale zunächst ausgekoppelt werden. Dies geschieht mit Hilfe von Pulstransformatoren für die Anode und RC-Gliedern für das MCP. Danach werden sie von einem schnellen Verstärker (FAMP8, Roentdek) ungefähr um den Faktor 50 verstärkt. Der Verstärker besitzt acht Kanäle mit einer hohen Bandbreite von 200 bis 300 MHz, so dass die Signalform unverändert bleibt. Diese Signale können nun dem Acqiris-System digitalisiert werden und nach Durchführung des Experimentes mit verschiedenen Zeiterkennungsroutinen bearbeitet werden. Das Verfahren wird im folgenden Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Ein Aufnahmesystem besteht aus bis zu drei elektronischen Modulen, von denen jedes vier Kanäle besitzt. Diese können in einen Überrahmen verbaut und miteinander synchronisiert werden. Eine gemeinsame Datenleitung transferiert die Daten mit bis zu 100 MByte/s zum Computer. Jeder Kanal besitzt eine Samplingrate von 1 GSample/s, also einem Datenpunkt pro Nanosekunde mit einer Auflösung von 8 Bit. Das führt schnell zu einer großen Menge von Daten. Beispielsweise müssen je nach Aufnahmerate bis zu 100 MByte pro Minute auf die Festplatte geschrieben werden. Nach zwei Wochen Strahlzeiten sammelt sich so mehr als ein Terabyte.

Für den TDC müssen die verstärkten Signale in einem Constant Fraction Discriminator (CFD) zu Normsignalen (NIM) umgewandelt werden. Ein CFD verwendet als Trigger für das Normsignal den Nulldurchgang der Überlagerung des Ursprungssignals mit seiner invertier-

ten und verzögerten Kopie. Das Prinzip wird im Kapitel 4 etwas ausführlicher erläutert, da der CFD-Algorithmus die Grundlage für die Zeiterkennung der aufgezeichneten Pulse ist. Der große Vorteil gegenüber einer festen Schwelle zur Zeitmarkierung ist, dass der Nulldurchgang unabhängig von der Signalhöhe immer an der gleichen Stelle liegt. So wird verhindert, dass auf dem Zeitsignal ein Jitter aufgrund der unterschiedlichen Signalhöhe verschiedener Pulse liegt. Die Zeitpunkte des Eintreffens der Signale können dann mit einer Zeitauflösung von 25 ps (Roentdek TDC8HP) für jeden der acht Kanäle getrennt aufgenommen werden.

Um nicht alle fünf Millionen Bunchmarkersignale pro Sekunde aufnehmen zu müssen, wird nicht der Bunchmarker, sondern das MCP-Signal als Trigger verwendet. Die Aufnahme wird im sogenannten *Common Start*-Modus gestartet, d.h. sie beginnt für alle Kanäle zum gleichen Zeitpunkt. Darüber hinaus muss im Falle des TDC sichergestellt werden, dass nur ein kleiner Teil der Bunchmarkersignale am Eingang des Aufnahmesystems ankommt, da dieses sonst alleine mit deren Verarbeitung beschäftigt wäre. Dazu wird mit einem *FAN* das MCP-Signal vervielfacht und es kann so für die Erzeugung eines *Gates* verwendet werden. Dies ist ein Normpuls, dessen Breite so eingestellt werden kann, dass drei bis vier Bunchmarkersignale innerhalb des Pulses liegen. Durch ein logisches *AND* erreichen nur Bunchmarkersignale das Aufnahmesystem, die innerhalb dieses Gates liegen.

3.5. Probenhalterung und -präparation

Photoemissionsexperimente bei tiefen Temperaturen stellen höchste Anforderungen an die Probenhalterung, die verschiedenste Kriterien erfüllen muss. So möchte man gleichzeitig die tiefstmögliche Temperatur an der Probe erreichen, muss diese aber für die Präparation in regelmäßigen Abständen erhitzen. Es muss Zuleitungen für die Heizung und Temperaturmessung geben und die Probenoberfläche muss frei zugänglich sein, das heißt der Photonenstrahl muss ungehindert auf die Probe treffen und die Elektronen müssen unter allen Raumrichtungen die Probe verlassen können. Alleine die Wärmestrahlung der Umgebung auf einen üblichen Probenhalter mit polierter Oberfläche der Größe 100 cm^2 beträgt 700 mW [Vos11]. Temperaturen kleiner als 10 K wären nicht zu erreichen.

Die Sprungtemperatur von Blei liegt bei 7,2 K. Allerdings sollte diese an der Probe deutlich unterschritten werden, denn die Cooperpaardichte direkt an der Sprungtemperatur ist noch sehr gering und nimmt erst mit niedrigeren Temperaturen zu (siehe Abbildung 2.7). Das einzige Kühlmittel, mit dem es möglich ist, diese Temperaturen zu erreichen, ist flüssiges Helium (4,2 K). Üblicherweise werden Kryostaten verwendet, die eine Kupferfläche entweder durch Verdampfen in deren Nähe (Durchflusskryostat) oder direkte Ankopplung an ein Reservoir (Badkryostat) kühlen.

3.5.1. Probenhalterung und Kühlung

Für das Experiment stand ein Durchflusskryostat der Firma Cryophysics (RC102) zur Verfügung. Er besteht im wesentlichen aus einem ca. ein Meter langen, dünnwandigen Edelstahlrohr an dessen Spitze eine Kontaktfläche aus Kupfer angeschweißt ist. In das Rohr wird ein sogenannter Heber eingelassen. Dabei handelt es sich um eine flexible Kapillare, die sich in einem evakuierten Edelstahlschlauch befindet. Mit dem Heber wird das flüssige Helium aus der Kanne in den Kryostaten gehoben. Am Ende des Hebers befindet sich eine feine Düse, durch die das Helium austreten kann. Es verdampft auf die Rückseite eines Kupferstempels,

an dessen Vorderseite der Probenhalter befestigt wird. Um den Kryostat wieder zu verlassen strömt es entlang der Wand zum Ausgangsflansch zurück. Kupferlamellen an der Außenseite des Hebers sorgen nun dafür, dass mit dem rückströmenden Gas das Hitzeschild effektiv gekühlt wird. An den Gasausgang des Kryostats wird eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer Hena 60) angeschlossen, die für eine große Druckdifferenz an der Düse sorgt, so dass das Helium beim Austritt aus der Düse expandiert und der Kontaktfläche zusätzliche Wärme entzieht. Die niedrigste Temperatur, die an dieser Stelle erreicht werden konnte, war 2,4 K.

Als Probenhaltersystem, welches auf dieser Kontaktfläche montiert wird, gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten. Um den Probenhalter nicht den hohen Temperaturen beim Ausheizen aussetzen zu müssen, bietet sich an, ein austauschbares Probenhaltersystem zu verwenden. In einer von zwei miteinander verbundenen Kammern wird die Probe gereinigt und charakterisiert (Präparationskammer), in der zweiten werden die Photoemissionsmessungen durchgeführt (Targetkammer). Diese Variante bietet zusätzlich die Möglichkeit, verschiedene Proben zu messen und vorzubereiten während eine Probe gemessen wird, was insbesondere für Synchrotronexperimente eine deutlich effektivere Nutzung der Messzeit bedeutet. Zudem ist es einfacher, das Vakuum konstant zu halten, da der Probenhalter und das Hitzeschild konstant auf einer Temperatur gehalten werden können. Diese Systeme finden in vielen Gruppen Verwendung [Win05], haben allerdings für tiefste Temperaturen den Nachteil, dass die Kontaktfläche zwischen Probenhalter und Probe schlechter ist, als es bei einer Probe, die fest mit dem Kryostaten verbunden ist, der Fall ist. Misst man nur eine Probe und möchte die tiefstmögliche Temperatur erreichen, ist die fest verbundene Variante die bessere Wahl und wurde daher auch für die Bleimessungen verwendet.

Probenhaltersysteme mit fester Probe existieren in einer Vielzahl von Bauarten für Photoemissions- oder thermische Desorptionsexperimente und erreichen Temperaturen von 4 K bis 1600 K [SCCG85, BYJC88, SM93]. Neuere Zwei-Stufen-Expansionskryostate und vollständig abgeschirmte Spektrometer erlauben es sogar, Temperaturen unter 1 K zu erreichen und dennoch die Probe auf 1000 K heizen zu können [NSM⁺02]. Diese bleibt zum Reinigen, Heizen und Messen fest mit dem Kaltkopf verbunden. Soll sie bei hohen Temperaturen gereinigt werden, so muss der Probenhalter thermisch entkoppelt werden. Dies geschieht üblicherweise durch ein Saphirkristall, da dieser eine hohe Wärmeleitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und eine niedrige Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen besitzt. Darüber hinaus ließe sich die Probe so elektrisch isolieren, um beispielsweise den Photostrom aus der Probe zu messen. Darauf konnte in unserem Fall verzichtet werden, da Blei zur Reinigung nur auf 150 °C erhitzt werden muss. Bei dieser Temperatur nimmt der Probenhalter keinen Schaden und der Verzicht auf einen weiteren Übergang Kupfer-Saphir-Kupfer wirkt sich positiv auf die Wärmeleitfähigkeit aus.

Abbildung 3.13 zeigt einen Überblick über das Probenhaltersystem. Alle Teile sind aus Kupfer gefertigt und mit Goldfolie zwischen den Kontaktflächen verschraubt. Die Bleiprobe ist in einer Hutform gefertigt und wird mit einem Deckel auf dem Hauptblock befestigt. Die Form wurde gewählt, um einen guten thermischen Kontakt sicherzustellen und eine möglichst plane Abschlussfläche zu haben, da die Probe und das Hitzeschild gleichzeitig den Abschluss des Spektrometers bilden. Unregelmäßigkeiten würden hier zu Feldverzerrungen führen und damit zu einer Verfälschung der Trajektorien im Spektrometer. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe einer kalibrierten Siliziumdiode (Lakeshore DT-670). Der Vorteil von Siliziumdioden gegenüber Thermoelementen ist die große Änderung des elektrischen Widerstands ($30 \text{ k}\Omega/\text{K}$) bei niedrigen Temperaturen, welcher durch eine Vierpunktmessung sehr genau bestimmt werden

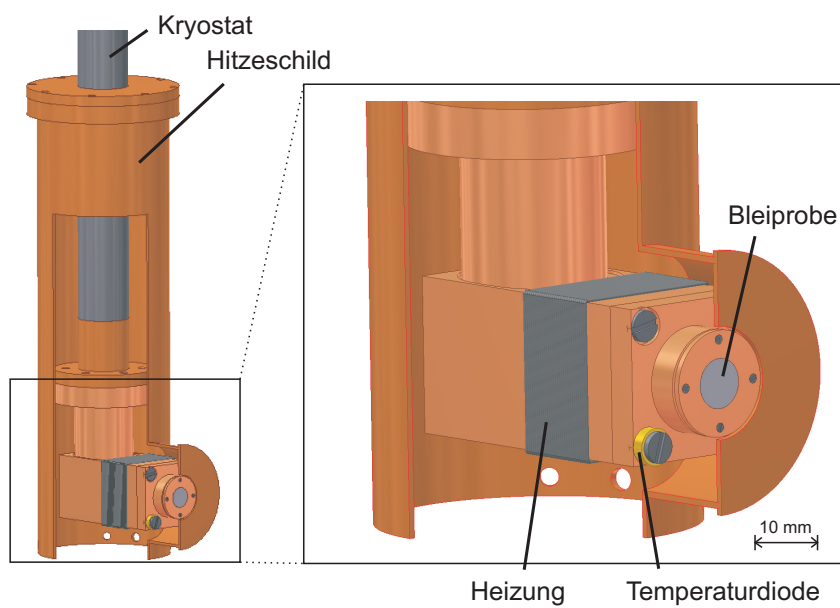
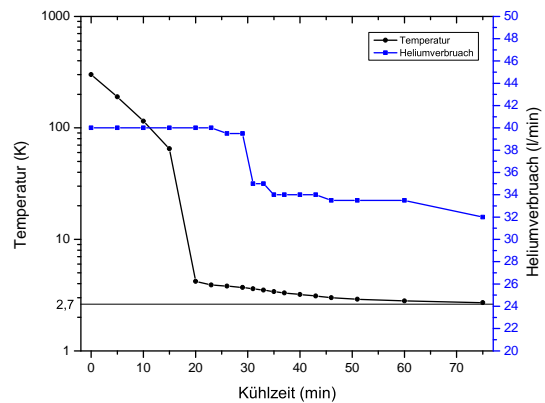


Abbildung 3.13.: Gerendertes Modell des Probenhalters. Der Kupferblock, auf dem der Probenhalter montiert wird, ist mit einem Widerstandsheizdraht (Nickel-Chromium, schwarz) umwickelt. Die Temperaturmessung (Siliziumdiode, gelb) befindet sich in unmittelbarer Nähe sowohl der Heizung als auch der Probe. Da der gesamte Probenhalter von einem Kupferhitzeschild umschlossen ist, muss die Diode kalibriert werden, sie zeigt eine deutlich niedrigere Temperatur an, als die an der Bleiprobe herrschende.

Abbildung 3.14: Kühlttest des Probenhalters. Schwarze Datenpunkte zeigen die an der Diode abgelesene Temperatur. Diese befand sich direkt hinter dem Hitzeschild. Blaue Datenpunkte zeigen den dazugehörigen Heliumdurchfluss in Liter Gas pro Minute. Um niedrigste Temperaturen zu erreichen muss nach und nach der Heliumdurchfluss verringert werden.



kann. Dabei liefert eine Konstantstromquelle unabhängig vom Widerstand $1 \mu\text{A}$ und die über der Diode abfallende Spannung kann mit einer separaten Messleitung über ein Multimeter abgelesen werden. Da die Diode während der eigentlichen Messung nicht an der Probenposition befestigt werden kann, musste zunächst eine Kalibrierung an dieser Stelle durchgeführt werden. Später wurde sie unter dem Hitzeschild befestigt (siehe Abbildung 3.13). Zunächst wurde die in Abbildung 3.14 gezeigte Messkurve aufgenommen, bei der die Diode an der Stelle befestigt ist, an der sie auch im Experiment ist. Sie zeigt, dass die Temperatur dort schon nach einer Kühlzeit von 20 min bei 4 K liegt. Der Ursache dafür, dass dieser Bereich so schnell erreicht wird, liegt im Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer unterhalb von 100 K.

Die niedrigste Temperatur von 2,7 K lässt sich erst erreichen, nachdem das Hitzeschild abgekühlt ist. Da es nur indirekt über das rückströmende Gas gekühlt wird, dauert es eine weitere Stunde, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Im Verlauf kühlt sich das Gesamtsystem weiter ab, so dass das Helium auf seinem Weg zur Düse weniger Wärme abgibt. Wird daher der Fluss nicht kontinuierlich reduziert, strömt flüssiges Helium durch die Düse und verdampft erst später. In diesem Fall wäre die Kühlleistung am Probenhalter verringert, was eine höhere Temperatur der Probe zur Folge hätte. So erklärt sich in Abbildung 3.14, dass trotz einer Verringerung des Heliumflusses die Temperatur an der Probe sinkt. Um festzustellen, welche Temperatur bei der obigen Messung an der Position der Probe herrschte, wurde in einer zweiten Messreihe die Diode an eben dieser Stelle angebracht. Mit identischen Heliumdurchflüssen und Kühlzeiten wurde auch hier die niedrigste Temperatur nach 75 Minuten festgestellt. Diese liegt aufgrund der einfallenden Wärmestrahlung an diesem Punkt bei 4,5 K und entspricht dem obigen Wert von 2,7 K direkt hinter dem Hitzeschild.

Die höchste für die Reinigung der Probe benötigte Temperatur liegt bei 420 K. Daher kann als Heizung eine einfache Widerstandsheizung verwendet werden. Sie besteht aus einem Innenleiter aus Nickelchromdraht und einer isolierenden Hülle aus komprimierten Mineralpulver (Thermocoax, 1NC). Mehrere Wicklungen dieses Drahtes ergaben einen Gesamtwiderstand von ca. 45Ω . Bei der Zuleitung zur Heizung muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen niedrigem elektrischen Widerstand und niedriger thermischer Leitfähigkeit. Üblicherweise ist einer der beiden Parameter ungünstig. So ist z.B. Kupfer ein außerordentlich guter elektrischer Leiter mit einem geringen spezifischen Widerstand von $\rho = 1,69 \mu\Omega \text{ cm}$, hat aber eine ebenso hohe thermische Leitfähigkeit ($\lambda = 3 \text{ W/cm K}$). Der Wärmeeintrag am Probenhalter wäre damit zu groß. Vergleicht man mögliche Materialien anhand eines Koeffizienten, der

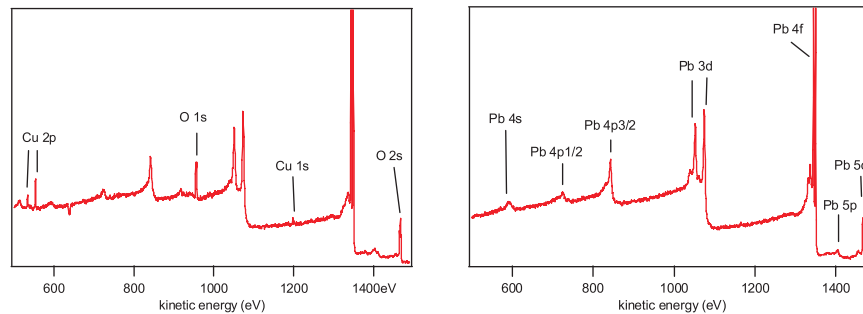


Abbildung 3.15.: XPS-Spektren ($Al K_{\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) für Pb(111)-Probe, ungereinigt (links) und nach sieben Sputter-/Annealingzyklen (rechts). Deutlich zu sehen sind, im Falle der ungereinigten Probe, Beiträge im Spektrum von Kupfer und Sauerstoff, die nach der Reinigung vollständig verschwunden sind [Mül].

das Produkt dieser beiden Eigenschaften $\rho \cdot \lambda$ ist, so stellt sich Edelstahl als das am Besten geeignete Material heraus [SM93]. Es besitzt zwar einen für Metalle verhältnismäßig hohen Widerstand ($\rho = 70 \mu\Omega \text{ cm}$), ist aber bei niedrigen Temperaturen ein extrem schlechter Wärmeleiter ($\lambda = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ W/cmK}$). Dies ergibt einen Koeffizienten von 0,18 gegenüber von 5,1 für Kupfer. Daher wurde eine Edelstahlleitung von 1,2 mm Durchmesser gewählt. Sie besitzt über ihre gesamte Länge einen Widerstand von 2Ω bis 3Ω .

3.5.2. Probenpräparation

Blei lässt sich relativ einfach mit den Standardpräparationsprozeduren der Oberflächenphysik reinigen [MMC⁺82, REN⁺03]. Zunächst werden durch Beschuss der Oberfläche mit Ionen die obersten Atomlagen abgetragen (*Sputtern*). Eine Ionenkanone erzeugt hierzu einen Strahl aus Argonionen mit einer Energie von ca. 1 keV, der in einem Winkel zwischen 30° und 60° auf die Oberfläche trifft. Dadurch werden Adsorbate entfernt, das Verfahren hinterlässt aber eine sehr raue Oberfläche. Durch anschließendes Heizen (*Annealen*) auf 150°C wird die Beweglichkeit der Atome so erhöht, dass sich eine saubere, langreichweitig geordnete Oberfläche ausbildet. Ein Zyklus dauert bis zu vier Stunden, wovon etwa drei Stunden auf das Annealen entfallen.

Bei der Vorbereitung dieses Experimentes konnte die Reinigungsprozedur in einer Probenpräparationskammer der Gruppe von Ralph Claessen in Würzburg überprüft werden [Mül]. Die Qualität der Oberfläche lässt sich mit verschiedenen Verfahren kontrollieren. Wie stark die Oberfläche mit Adsorbaten besetzt ist und um welche Elemente es sich handelt, lässt sich am besten mit einem Röntgenphotoemissionsspektrum (XPS) bestimmen. Als Röntgenquelle dienen dabei üblicherweise Magnesium- oder Aluminiumröhren, deren K_{α} -Linien bei $1253,6 \text{ eV}$ bzw. $1486,6 \text{ eV}$ liegen. Die kinetische Energie der Elektronen wird mit elektrostatischen, hemisphärischen Analysatoren gemessen. Diese Messmethode eignet sich hervorragend zur Oberflächencharakterisierung, da bei diesen Photonen- bzw. den daraus resultierenden Elektronenenergien maximal die ersten zwanzig Atomlagen zum Spektrum beitragen.

Abbildung 3.15 zeigt zwei XPS-Spektren vor und nach Probenreinigung. Das Spektrum der ungereinigten Probe zeigt deutlich Spuren von Kupfer und Sauerstoff, die nach sieben Sputter- und Annealingzyklen vollständig verschwunden sind.

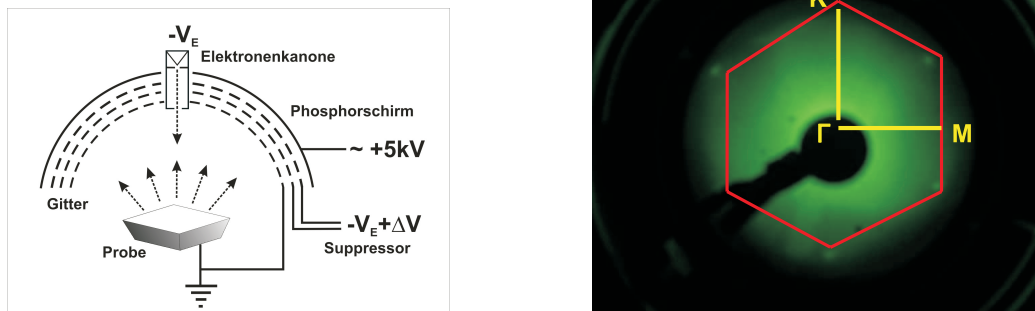


Abbildung 3.16.: Links: Funktionsweise eines LEED-Systems. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl wird auf eine Oberfläche fokussiert. Die rückgestreuten Elektronen bilden ein Beugungsmuster auf dem Phosphorschirm. Rechts: LEED-Bild der untersuchten Bleioberfläche wenige Reinigungszyklen nach Einbau.

Eine komplementäre Möglichkeit zur Oberflächencharakterisierung sind Beugungsbilder durch Streuung niederenergetischer Elektronen an der Oberfläche (LEED, Low Energy Electron Diffraction). Dabei wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl auf die Oberfläche fokussiert und das Beugungsbild der rückgestreuten Elektronen kann auf einem Phosphorbildschirm betrachtet werden (Abbildung 3.16). Liegt die Wellenlänge der einfallenden Elektronen im Bereich der Abstände der Atomlagen (um 100 eV), lassen sich Intensitätsmaxima nach der Braggschen Bedingung $n \lambda = a \sin(\theta)$ beobachten. In dieser Gleichung steht θ für den Streuwinkel und a bezeichnet den Abstand zweier Atomlagen. Das Beugungsbild liefert so Informationen über die Gitterstruktur nahe der Oberfläche und deren Symmetrie. Befinden sich Adsorbate in einer geordneten Struktur an der Oberfläche, so erscheinen zusätzliche Reflexe auf dem Schirm. Ist die Oberfläche ungeordnet oder rau, so ist das Beugungsbild verschwommen oder gar nicht zu beobachten.

Abbildung 3.16 rechts zeigt das Beugungsbild der verwendeten Probe nach wenigen Reinigungszyklen. Sechs Intensitätsmaxima sind in den Ecken des Hexagons zu erkennen. Die Symmetrie der Beugungsreflexe spiegelt die Kristallsymmetrie einer Pb(111)-Oberfläche wieder. Man kann also davon ausgehen, dass im Experiment eine langreichweitig geordnete, ohne Adsorbate bedeckte Oberfläche vorgelegen hat.

3.6. Synchrotronstrahlung

Für die Durchführung des Experiments wird gepulstes Röntgenlicht benötigt, dessen Wellenlänge geeigneterweise beliebig einstellbar sein ist. Es sollte auf die Oberfläche in Lichtblitzen treffen, die weniger als 100 ps lang sind. Es ist anzunehmen, dass zukünftig ein Teil dieser Anforderungen auch von Lasersystemen abgedeckt werden kann. Doch bisher gibt keine andere Quelle zur Herstellung von Licht mit diesen Eigenschaften, als eine Synchrotronanlage. Alle Experimente mussten daher immer an dieser Großforschungsanlage durchgeführt werden. Die Funktionsweise soll aus diesem Grund im folgenden erklärt werden.

Synchrotronstrahlung ergab sich in ersten Beschleunigeranlagen als äußerst unbeliebtes Abfallprodukt aus der Beschleunigung geladener Teilchen. Mit zunehmender Erforschung (z.B.

[TH56]) dieser Strahlung entdeckte man ihre enormen Vorteile. Moderne Synchrotronanlagen, wie z.B. BESSY II [Ber] liefern hochintensives, monochromatisches Licht von bis zu 10^{12} Photonen pro Sekunde im Spektralbereich von Infrarot bis in den harten Röntgenstrahlenbereich. An verschiedenen Strahlrohren sind unterschiedliche Teile dieses Spektralbereiches stufenlos durchstimmbare und das nach Bedarf quasikontinuierlich oder mit einer Zeitstruktur. Im Sprachgebrauch hat es sich eingebürgert, auch die komplette Anlage, die zur Herstellung der Synchrotronstrahlung dient, als Synchrotron zu bezeichnen, auch wenn dies streng genommen nur für eine bestimmte Beschleunigerart gilt.

Für eine effektive Erzeugung von Synchrotronstrahlung müssen die Teilchen auf eine sehr hohe Energie beschleunigt werden, denn für ein auf einer Kreisbahn beschleunigtes Teilchen der Ladung e berechnet sich die abgestrahlte Leistung P zu [Wil96]

$$P = \frac{e^2}{6\pi\epsilon_0(m_0c^2)^4} \frac{E^4}{R^2} \quad (3.13)$$

Die relevanten Größen sind die kinetische Energie der Teilchen E , der Radius ihrer Flugbahn R und ihre Ruhemasse m_0 . Man erkennt sofort, dass die Leistung bei niedrigen kinetischen Energien nur bei Elektronen einen wesentlichen Beitrag liefert, während sie bei Protonen aufgrund ihrer hohen Ruhemasse erst bei sehr hohen Energien (einigen GeV) eine Rolle spielt. Es ist aber grundsätzlich von Vorteil, die Teilchen auf sehr hohe Energien zu beschleunigen und den Radius möglichst klein zu halten.

Die übliche Methode zur Erzeugung der Synchrotronstrahlung ist am Beispiel des BESSY in Abbildung 3.17 dargestellt. Zunächst liefert die Elektronenkanone eine Elektronenstrahl von 70 keV und 300 mA. Dieser wird von einem Microtron vorbeschleunigt. Es hält die Elektronen mit zwei gegenüberliegenden Magneten auf einer Trajektorie ähnlich einer Rennbahn. Die Magneten drehen die Bewegungsrichtung der Elektronen jeweils um, wobei der Radius von deren Energie abhängt. So bleibt die komplette Umlaufzeit für alle Energien gleich und die Elektronen können auf den geraden Strecken mittels einer Hochfrequenz beschleunigt werden (50 MeV bei dann nur noch 6 mA). Danach wird dieser Strahl in ein Synchrotron injiziert und auf seine Endenergie von 1,7 GeV beschleunigt. Hier werden die Elektronen mit Magneten auf einer Kreisbahn gehalten und in kurzen Abschnitten dazwischen beschleunigt. Sowohl die Stärke der Ablenkmagnete, als auch die Hochfrequenz für die Beschleunigung muss kontinuierlich mit höherer Energie nachgefahren werden. Ist die gewünschte Energie erreicht, kann der Speicherring befüllt werden. Um den vollen Strahlstrom von 20 – 200 mA im Speicherring zu erhalten, wird dieser mit mehreren Injektionen befüllt.

Der Strahlstrom sinkt in der Folge exponentiell, so dass der Ring alle zwei bis fünf Stunden neu befüllt wird. In dem von uns genutzten Single-Bunch-Modus ist er nach vier Stunden auf etwa ein Drittel des maximalen Stroms abgeklungen. Diese Lebensdauer hängt hauptsächlich vom Vakuum im Speicherring und der Ladungsdichte der Elektronenpakete ab. Die Qualität des Vakuums verringert Verluste durch Stöße mit dem Restgas und erhöht so die Lebensdauer, während eine hohe Ladungsdichte dazu führt, dass positiv geladene Ionen vom Strahl angezogen werden und so die Streuraten erhöhen. Ersetzt man Elektronen durch Positronen, lässt sich die Lebensdauer wesentlich erhöhen, da sich Strahl und ionisiertes Restgas nun abstoßen.

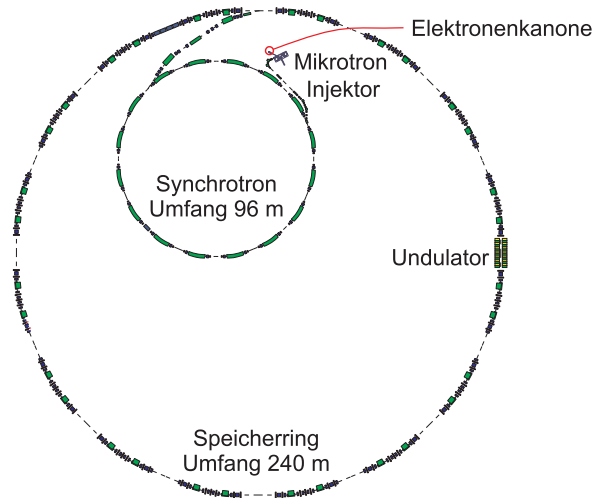


Abbildung 3.17.: Skizze des Synchrotrons in Berlin BESSY II. In einem Mikrotron werden Elektronen vorbeschleunigt, um danach in einem Synchrotron auf die Endenergie gebracht zu werden (1,7 GeV). Aus dem Synchrotron kann der Speicherring befüllt werden, in dem die Elektronen in Paketen zwischen zwei und zehn Stunden die Strahlung liefern. Entnommen aus [Ber].

3.6.1. Strahlerzeugende Elemente

Da an jedem Ablenkmagneten Synchrotronstrahlung entsteht, lässt sich auch diese nutzen. Die Strahleigenschaften sind schlechter als die der Undulatoren oder Wiggler, aber für das hier beschriebene Experiment ausreichend. Für nichtrelativistische Teilchen entspräche die Winkelverteilung der Strahlung der des Hertz'schen Dipols (siehe Abbildung 3.18 links). Da Elektronen bei diesen Energien aber relativistisch zu behandeln sind, ergibt sich die Winkelverteilung aus der Koordinatentransformation aus dem Bezugssystem des Elektrons in das Laborsystem. Sie entspricht einer stark gerichteten Keule (Abbildung 3.18 rechts), die mit näherungsweise dem Winkel Θ zur Elektronenflugrichtung emittiert wird [Wil96]:

$$\Theta = \frac{m_0 c^2}{E} \approx \frac{1}{\gamma} \quad (3.14)$$

Der halbe Öffnungswinkel der Strahlung beträgt bei 1 GeV dann ca. 0,5 mrad.

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung der Synchrotronstrahlung ist der spektrale Fluss. Er ist definiert als Anzahl der Photonen pro Sekunde und einem bestimmten Energiefenster. Die Berechnung von Thornagel et al. [TRU01] in Abbildung 3.19 zeigt den spektralen Fluss, berechnet für einen Ablenkmagneten von BESSY I bzw. BESSY II. Die Kurven unterscheiden sich lediglich in den Elektronenstrahlenergien und man sieht, dass niedrige Photonenenergien davon ohnehin unbeeinflusst bleiben. Allerdings sind Ablenkmagnete nicht die geeignetste Möglichkeit Synchrotronstrahlung zu erzeugen. Man kann sich leicht überlegen, dass bei Magneten entlang der gesamten Ablenkstrecke quasi ein Fächer von Strahlung erzeugt wird, der danach durch eine Blende beschnitten werden muss. Das bedeutet, dass der

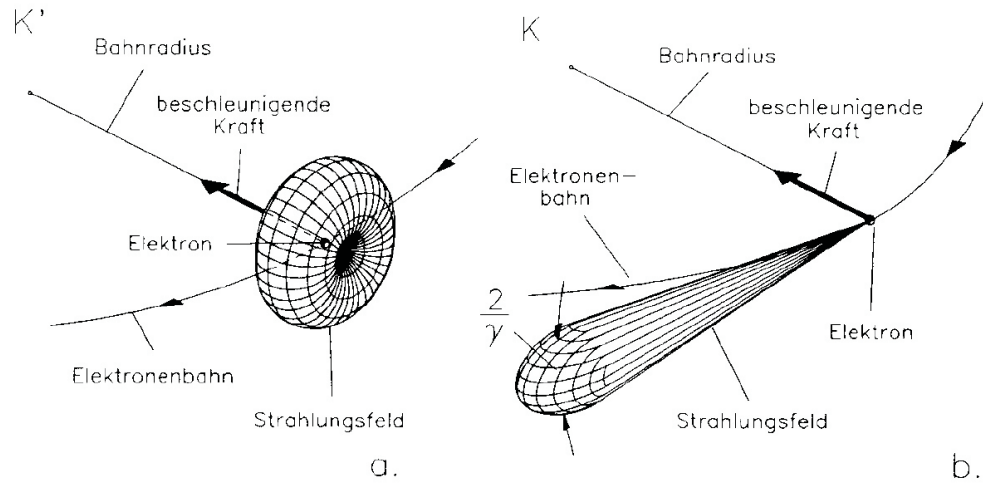


Abbildung 3.18.: Winkelverteilung der von den beschleunigten Elektronen emittierten Strahlung. Links im Schwerpunktsystem des Elektrons, rechts im Laborsystem im Fall relativistischer Teilchen. Entnommen aus [Wil96].

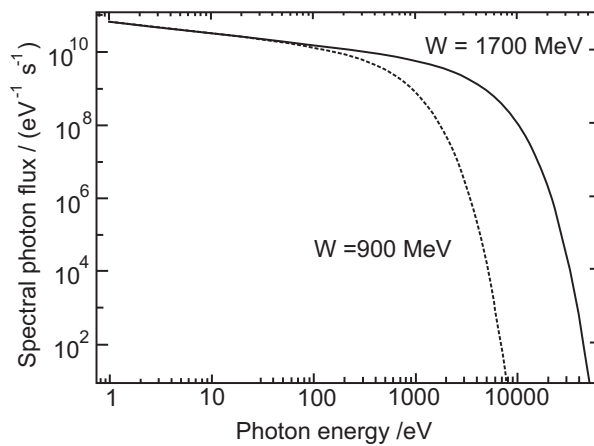


Abbildung 3.19: Spektraler Fluss für einen Ablenkmagneten von BESSY I (900 MeV Strahlenergie) und BESSY II (1,7 GeV) durch eine 1 mm^2 große Apertur in einem Abstand von 30 m vom Strahl bei einem Strahlstrom von 100 mA. Entnommen aus [TRU01].

kleine Öffnungswinkel nur in vertikaler Richtung gilt und in horizontaler Richtung nur durch die Wahl geeigneter Blenden erzeugt werden kann, was aber die Intensität verringert.

Synchrotrons dritter Generation, zu denen unter anderen BESSY II gehört, erzeugen die Strahlung außer durch Ablenkmagneten, auch durch sogenannte Wiggler oder Undulatoren. Beide verwenden das gleiche Grundprinzip. Sie bestehen aus einer periodischen Anordnung von Ablenkmagneten mit wechselnder Polarität. Die Elektronen vollführen beim Durchgang eine Wellenbewegung in der horizontalen Ebene und strahlen dabei Licht in die Vorwärtsrichtung ab. Der wesentliche Vorteil gegenüber Ablenkmagneten besteht darin, dass die abgestrahlte Intensität wesentlich höher ist. Der Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht zwar lediglich in der Stärke der Ablenkung, diese besitzt aber eine wesentliche Auswirkung auf die Charakteristik der erzeugten Strahlung. Als Wiggler bezeichnet man Strukturen mit hohen Magnetfeldern, so dass die Strahlcharakteristik der eines Ablenkmagneten mit höherer Intensität entspricht. Diese ist proportional zur Anzahl der verwendeten Magnete. Demgegenüber erzeugt der Undulator mit niedrigeren Magnetfeldern teilweise kohärente Strahlung, die zudem sehr viel stärker gerichtet ist. Für eine bestimmte Photonenenergie ist die Intensität proportional dem Quadrat der Anzahl der verwendeten Magnete. Das gleicht sich aber dadurch aus, dass bei einer festen Undulatoreinstellung, also einem festen Abstand der Magnete, nur bestimmte Photonenenergien und ihre Harmonischen erzeugt werden.

3.6.2. Beamline 3m-NIM

Alle Experimente wurden an der 3m-NIM-Beamline des Berliner Synchrotrons durchgeführt. Diese befindet sich an einem Ablenkmagneten. Entsprechend niedriger sind die Flüsse, die hier im Vergleich zu einem Undulator erreicht werden (siehe Tabelle 3.1). Das bedeutet aber für dieses Experiment keine Einschränkung, da für Koinzidenzexperimente an Oberflächen auch niedrigste Flüsse ausreichend sind. Da die Beamlines in der Regel nicht für diesen niedrigen Intensitäten ausgelegt sind, bestand die Schwierigkeit besteht er darin, das Licht von der Probe fernzuhalten. Die beiden Schlitze am Ein- und Ausgang mussten daher fast vollständig geschlossen werden.

Strahlstrom nach Injektion	20 mA
Abstand zwischen zwei Bunches	800 ns
Photonenenergie	2 – 40 eV
Polarisation	horizontal
Fluss	10^{11} Photonen/s
Auflösung	> 25000

Tabelle 3.1.: Überblick über die wichtigsten Kenngrößen der Beamline.

Die wesentlichen Elemente der Beamline sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Der Photonenstrahl wird über zwei Spiegel ($M1$ und $M2$) auf ein Gitter G gelenkt, welches sich senkrecht zur Ausbreitungsrichtung befindet (Normal Incidence Monochromator). Das Gitter reflektiert den Strahl, wobei durch Beugung die verschiedenen Wellenlängen mit unterschiedlichen Winkeln abgelenkt werden. Die Gitterkonstante liegt bei 2400 Linien pro Millimeter. Durch sie wird die Auflösung und der Fluss bestimmt. Prinzipiell sind die beiden Gitter austauschbar, um die beiden Größen anzupassen. In diesem Fall aber liegen die Werte weit entfernt davon, eine Begrenzung für das Experiment darzustellen, wie sich Tabelle 3.1 entnehmen lässt.

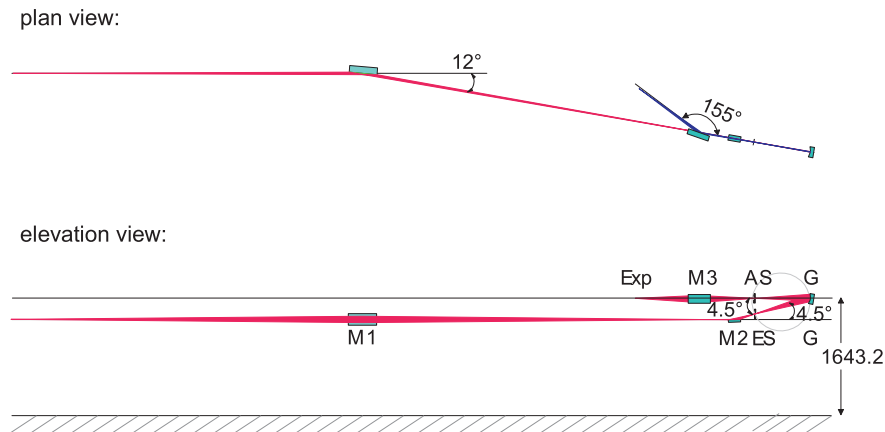


Abbildung 3.20.: Skizze der Beamline 3m-NIM. Über die beiden Spiegel M1 und M2 wird der Strahl auf ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von 2400 Linien pro Millimeter gelenkt. Damit lassen sich Photonenenergien zwischen 5 eV und 55 eV einstellen. Über Eintritts- (ES) und Austrittsschlitz (AS) lässt sich die Intensität einstellen und die Wellenlänge auswählen. Entnommen und modifiziert aus [Ber].

Durch einen Austrittsschlitz kann eine Wellenlänge ausgewählt werden. Die Breite des Schlitzes bestimmt sowohl Intensität als auch Energieschärfe der auf die Probe treffenden Strahlung. Durch den senkrechten Einfall auf das Gitter kann nur ein vergleichsweise enger Bereich von Wellenlängen ausgewählt werden (10 – 200 nm), denn Licht mit geringerer Wellenlänge wird nicht reflektiert. Dies stellt für dieses Experiment einen großen Vorteil dar, denn üblicherweise befinden sich zusammen mit Photonen der ausgewählten Energie sogenannte *Höhere Harmonische* im Strahl. Sie besitzen ein ganzzahliges Vielfaches der Energie, weshalb sie die gleiche Beugungsbedingung erfüllen. Sie lassen sich in der Regel nur schwer herausfiltern. Das ist hier nicht notwendig, wenn Photonenenergien größer 20 eV betrachtet werden, denn deren Höhere Harmonische werden vom Beugungsgitter nicht mehr reflektiert.

4. Datenanalyse und Kalibrierung

Die Art der Datenspeicherung bei diesem Experiment als Orte und Flugzeiten aller in einem Ereignis emittierter Teilchen, hat den großen Vorteil, dass in der Analyse der Daten beliebige Schnitte durch den mehrdimensionalen Phasenraum erzeugt werden können. Im Grunde ist eine beinahe unbegrenzte Anzahl an Spektren denkbar, mit denen sich die Reaktion betrachten lässt. Der Preis dieser Vielseitigkeit ist ein nicht unerheblicher Aufwand bei der Datenanalyse, der im Folgenden dargestellt werden soll.

Wie bereits im Kapitel 3 beschrieben, wurden die Daten mit zwei verschiedenen Systemen, TDC und Acqiris, aufgenommen. Der wesentliche Unterschied im Bezug auf die Datenanalyse zwischen diesen beiden Varianten besteht darin, an welchem Punkt in der Signalverarbeitungskette die Daten auf die Festplatte geschrieben werden und damit an welcher Stelle die Datenanalyse einsetzt. Bei einem TDC-System werden die zeitlichen Positionen der Signale bereits per Hardware bei der Durchführung des Experimentes bestimmt und nur diese Information gespeichert. Die Datenanalyse teilt sich dann in zwei Bereiche, die Rekonstruktion der Orte und Auftreffzeiten auf dem Detektor und die Kalibrierung der Rohdaten. Im ersten Schritt werden aus den im Listmodeverfahren gespeicherten Rohdaten, die ausschließlich aus Zeiten bestehen, Auftrefforte und Flugzeiten berechnet. Dies wird mit Hilfe des in der Arbeitsgruppe von Achim Czasch entwickelten Programmes, *lmf2root*, durchgeführt. Es berechnet den Ort aus den Laufzeiten des Signals auf den einzelnen Drahtebenen. Treffen mehrere Teilchen auf den Detektor müssen die Signale richtig zugeordnet werden. Dazu kann die Summe der Laufzeiten, die eine Konstante ergeben muss, genutzt werden. Fehlen Signale, so können diese aus der Zeitsumme und den restlichen, vorhandenen Signalen berechnet werden. Dies ist ein wesentlicher Punkt im Falle einer extrem kleinen Flugzeitverteilung, da hier aufgrund der Totzeit in fast allen Ereignissen wenigstens das MCP- und damit das Flugzeitsignal des zweiten Teilchens fehlen wird. Die Flugzeit kann dann nur aus der Zeitsumme rekonstruiert werden.

Alle diese Schritte werden ebenso für die mit Acqiris aufgenommenen Daten durchgeführt. Zuvor muss aber aus den digitalisierten Pulsen die Zeitinformation gewonnen werden. Da die Rohdaten als digitale Signalform des vorher analogen Signals gespeichert wurden, gilt es, die Zeitpositionen der Pulse mit geeigneten Algorithmen festzustellen. Dies wird im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben. Der große Vorteil der mit Acqiris aufgenommenen Daten ist es, dass nach der Durchführung des Experimentes verschiedene Methoden zur Bestimmung der Zeit verwendet und miteinander verglichen werden können. Dies ist insbesondere für die Doppelereignisse von Bedeutung, denn mit immer ausgefeilteren Pulserkennungsmethoden lassen sich so auch noch nach Jahren in längst vergangenen Experimenten vormals unzugängliche Erkenntnisse gewinnen. Zudem können alle Routinen auch mit echten Signalen darauf getestet werden, wie viele Doppelereignisse sie erkennen und wie genau sie die Zeit bei diesen bestimmen können. Dieser Aspekt wurde in dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht und wird in Abschnitt 4.2 ausführlich beschrieben.

Der zweite Bereich, die Kalibrierung der Rohdaten, ist dann für beide Systeme identisch.

Da die Zeiten nicht absolut gemessen werden, sondern relativ zu einem Triggersignal, müssen die echten Zeitnullpunkte aus der Messung bestimmt werden. Darüber hinaus sind Detektorgröße, Spektrometerlänge und elektrisches und magnetisches Feld Größen, die mit Hilfe der Ergebnisse kalibriert werden müssen.

4.1. Einzelpulserkennung

Verschiedene Ansätze, um die Position, also den Zeitpunkt, eines Signals zu finden wurden ausführlich in der Doktorarbeit von Lutz Foucar [Fou08] diskutiert. Er untersuchte auch die dabei erreichbare Zeitauflösung, sowohl mit idealen, künstlich erzeugten Signalen, als auch mit realen, aus Experimenten stammenden Signalen. Dabei wurde ein möglichst allgemeiner Ansatz für die Erkennung von Doppelsignalen gewählt, um auch aus einer Vielzahl von gleichzeitig eintreffenden und sich überlagernden Signalen einzelne Pulse zu erkennen. Dies führt bei der Analyse nicht-idealer Signale zu verschiedenen Problemen, wie zum Beispiel der künstlichen Erzeugung von Signalen und hat zur Folge, dass die Rekonstruktionsroutine zusätzliche Ereignisse erzeugt. Dies fällt üblicherweise bei Gasphasenexperimenten weniger ins Gewicht, da vielfältige Bedingungen (wie z.B. Impulserhaltung aller gemessenen Teilchen) dazu genutzt werden können, um diese auszusortieren.

Zunächst soll sich die Untersuchung in dieser Arbeit auf maximal zwei Elektronen beschränken, auch wenn es Ereignisse gibt, in denen mehr als zwei Elektronen aufgenommen wurden. Allerdings ist dieser Anteil kleiner als 10^{-6} von der Gesamtzahl aller aufgenommenen Ereignisse und so stellt dies keine große Einschränkung dar. Es ist aber eine wesentliche Vereinfachung für die Pulserkennung, denn findet sich ein geeignetes Kriterium für das Vorhandensein von zwei Pulsen, die zu einem verschmolzen sind, so kann damit eine sehr robuste Pulserkennungsroutine geschrieben werden.

Aufgrund der äußerst geringen Flugzeitverteilung, liegt ein großer Teil der Detektorsignale in einem Bereich, wo diese sich zumindest beeinflussen, wenn nicht so weit überlagern, dass sie nicht mehr als zwei getrennte Signale zu erkennen sind. Um diesen Effekt auch quantitativ zu untersuchen, wurde ein Programm geschrieben, welches aus den aufgenommenen Daten Ereignisse auswählt, bei denen an allen Drahtenden sicher nur Einzelpulse vorliegen. Zwei dieser Ereignisse wurden nun vereinigt, um ein neues Ereignis zu generieren, in dem sich dann sicher zwei Pulse befinden. So erhält man alle Pulsabstände aus realen Detektorsignalen und zusätzlich sind die Positionen der Einzelpulse bekannt, denn sie können sich vor der Vereinigung problemlos bestimmen lassen. Dadurch lassen sich Fehler, die durch die Doppelpulserkennungsroutine induziert werden, genau quantifizieren.

4.1.1. Methoden für Einzelpulserkennung

Es existieren eine Vielzahl von Methoden, den Zeitpunkt eines Signals zu finden. Dazu gehören Flanken-Fit, Normpuls-Fit, Constant-Fraction-Discrimination (CFD) oder Schwerpunktsbildung. Eine ausführliche Beschreibung und ihre Vor- und Nachteile finden sich in [Fou08]. Für diese Arbeit wurden für die Einzelpulserkennung die Schwerpunktsmethode und der CFD-Algorithmus verwendet. In Abbildung 4.1 ist ein Vergleich dargestellt.

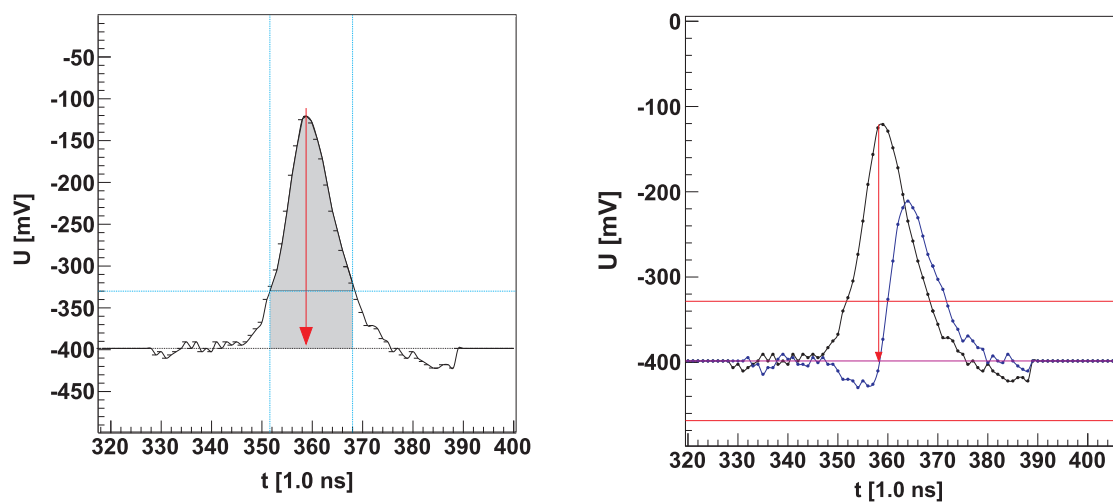


Abbildung 4.1.: Vergleich der beiden hauptsächlich verwendeten Methoden zur Bestimmung des Zeitpunktes der Aufzeichnung eines Pulses. Links: Schwerpunktbildung: die blaue horizontale Linie markiert den Schwellenwert, die vertikalen Linien begrenzen den Bereich der für die Bestimmung des Integrals verwendet wird, welches grau ausgefüllt ist. Der rote Pfeil markiert den Zeitpunkt, der mit dieser Methode bestimmt wurde. Rechts: Constant-Fraction-Algorithmus (Erläuterung im Text), die roten Linien markieren die Schwelle, die schwarze Kurve ist das ursprüngliche, die blaue das berechnete Signal. Die lila-farbene Linie bei -400 mV liefert den Nulldurchgang und der Schnittpunkt mit der blauen Kurve den berechneten Zeitpunkt, markiert durch den roten Pfeil.

Schwerpunktbildung

Zunächst muss ein Schwellenwert (*Threshold*) vorgegeben werden, bei dessen Überschreiten, das Signal als reelles Ereignis behandelt werden soll. Dies ist in Abbildung 4.1 links durch die horizontale blaue Linie dargestellt. Die Startposition des Signals ist nun der erste Punkt oberhalb dieser Schwelle, der Endpunkt der letzte, der ebenfalls noch darüber liegt, jeweils markiert durch die vertikalen Linien. In die Berechnung des Schwerpunktes werden alle Punkte dazwischen einbezogen, der Zeitpunkt ist dann identisch mit dem Schwerpunkt der grauen Fläche, markiert durch den roten Pfeil. Hierin liegt der Vorteil dieser Methode, sie ist weniger abhängig von Signalform, Rauschen oder Breite. Einzig für niedrige Pulse (< 200 mV) ist die Position aufgrund der Asymmetrie der Signale stärker von der Pulshöhe abhängig.

Constant-Fraction-Algorithmus

Der Constant-Fraction-Algorithmus berechnet den Zeitpunkt eines Signals, indem er die Schaltung des Hardwaremoduls *Constant Fraction Discriminator* nachbildet. Eine mit Acqiris durchgeführte Messung, die mit dem CFD-Algorithmus ausgewertet wird, ist also im Prinzip identisch zu einer Messung mit TDC. Die Signale am Eingang des CFDs werden ab einem bestimmten Schwellenwert (Threshold), welcher in Abbildung 4.1 als rote horizontale Linie dargestellt ist, als echte Signale angenommen. Das Ursprungssignal wird mit einem festen Wert (Fraction Ratio) multipliziert, invertiert und um einen festen Wert verzögert (Delay). Die Summe aus beiden Signalen, in blau dargestellt, hat einen Nulldurchgang an einer Position, die unabhängig von der Signalhöhe ist. In der Regel wird der Nulldurchgang ein wenig hin zu positiven Werten verschoben (Walk), um nicht durch Rauschen den falschen Zeitpunkt auszuwählen.

Bei einem zeitlich diskreten Signal ist es wichtig, auf welche Art der Nulldurchgang bestimmt wird. Er ist mit einem hohen Fehler behaftet, wenn man nur die beiden Punkte oberhalb und unterhalb der Nulllinie verwendet und der Schnittpunkt einer Geraden zwischen diesen Punkten mit der Nulllinie berechnet wird. Der Fehler kann verringert werden, indem durch die beiden Punkte und zwei weitere benachbarte Punkte ein Polynom dritten Grades gelegt wird.

4.2. Doppelpulserkennung

Aus der Vielzahl der verfügbaren Methoden zur Doppelpulserkennung, werden in dieser Arbeit der Constant-Fraction-Algorithmus mit Abziehen eines Normpulses und der Doppelpulsfit verwendet. Zusätzlich wurde ein Algorithmus geschrieben, der im folgenden als *Eventmixing* bezeichnet wird. Er vermischt gemessene Einzelpulse zu Doppelpulsen und ermöglicht so eine realistischere Abschätzung des Untergrundes. Darüber hinaus ist dieser Algorithmus sehr nützlich zum Testen der Pulserkennungsroutinen.

4.2.1. Eventmixing

Das Verfahren ist schematisch in Abbildung 4.2 dargestellt. Es werden im ersten Schritt Ereignisse ausgewählt, bei denen an jedem Drahtende genau ein Puls vorliegt. Ist ein solches Ereignis gefunden, wird es gespeichert und nach einem zweiten Ereignis mit der gleichen Ei-

genschaft gesucht. Die Pulse dieses zweiten Ereignisses werden nun zeitlich so verschoben, dass die Bunchmarkersignale exakt übereinander liegen. Daraufhin werden die einzelnen Datenpunkte eines jeden Kanals addiert. Der so erzeugte Datensatz simuliert den Untergrund aus Ereignissen, bei denen zwei Photonen zwei Elektronen emittieren.

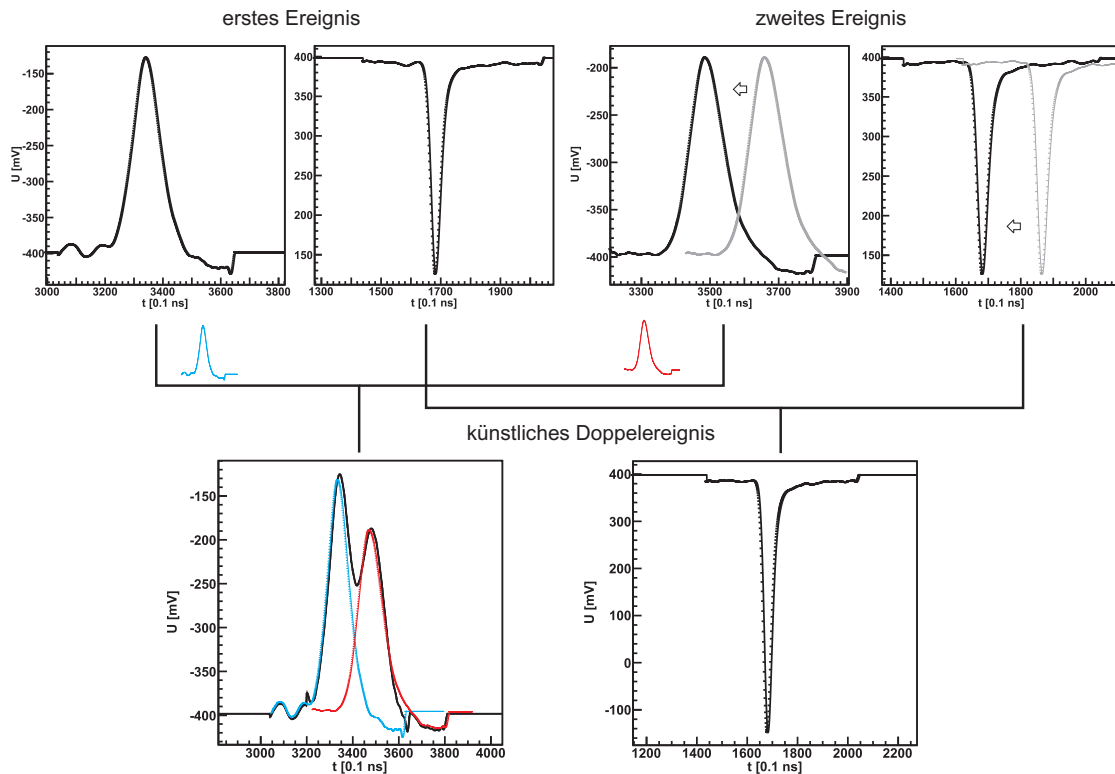


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Eventmixing-Algorithmus. Aus zwei Ereignissen, bei denen an jedem Drahtende ein Puls vorliegt, wird ein drittes, das künstliche Doppelereignis, erzeugt. Die Ereignisse werden dargestellt durch eines der Anodensignale (jeweils auf der linken Seite) und ihr zugehöriges Bunchmarkersignal (jeweils auf der rechten Seite). Alle Signale des ersten Ereignisses (links) werden eins zu eins in das neue Ereignis kopiert (blauer Puls). Auf der rechten Seite werden die ursprünglichen (grauen) Signale des zweiten Ereignisses so weit verschoben (schwarz), dass die Bunchmarker beider Ereignisse exakt auf dem gleichen Zeitpunkt liegen. Der rote Puls ist der Beitrag des zweiten Ereignisses. Dann werden für jeden Kanal die Datenpunkte addiert, so dass ein Doppelpuls aus der Summe der beiden Einzelpulse entsteht. Das Bunchmarker-Signal ist nun doppelt so hoch und liegt an der Position des Bunchmarker-Signals des ersten Ereignisses. Das Doppelereignis simuliert so die Emission von zwei Elektronen durch zwei Photonen.

Diese Erzeugung von Doppelereignissen kann nun an verschiedener Stelle geschehen, um jeweils die Fehler, die an den verschiedenen Stellen der Analyse entstehen, zu bestimmen. Es wurden drei Fälle untersucht:

- Zwei Ereignisse, die nach Auswertung der Rekonstruktionsroutine sicher Einzelereignisse sind, werden zu einem Doppelereignis addiert.
- Aus Einzelpulsen an den einzelnen Layer-Enden werden die Zeitpunkte mit einer der

Pulserkennungsroutinen berechnet. Diese Zeiten zweier verschiedener Ereignisse werden addiert und an die Rekonstruktionsroutine übergeben.

- Die Pulsformen werden punktweise addiert und so zu einem neuen Doppelpuls zusammengesetzt. Erst danach werden Pulserkennungs- und Rekonstruktionsroutine angewandt.

Der zweite Fall erscheint trivial, bzw. identisch mit dem ersten. Dies wäre so im Falle idealer Signale mit unendlich schmaler Zeitsumme. Im Experiment ist das aber nicht der Fall. Die Zeitsummen haben immer eine endliche Größe. Erzeugt nun die Pulserkennungsroutine einen Zeitfehler bei der Untersuchung eines Pulses, wird ein falscher Wert an die Rekonstruktionsroutine übergeben. Diese verwendet aber die Zeitsumme als Maßstab dafür, welche Signale einander zugeordnet werden müssen. Liegen Pulse außerhalb der Zeitsumme, so wird unter Umständen angenommen, dass einer der beiden zu einem zweiten Elektron gehört, zu dem kein zweiter Puls am anderen Ende vorliegt. Es wird also ein zweiter Treffer mit einer falschen Zeit erzeugt. Dieses Phänomen tritt umso häufiger auf, je stärker man die Zeitsumme begrenzt. Auf der anderen Seite ist es vorteilhaft diese zu begrenzen, schließlich liefert sie das Kriterium, welche Pulse an zwei Drahtenden zusammengehören. Ein zu breites Fenster kann so ebenfalls zu einer falschen Zuordnung führen, beispielsweise wenn für zwei Elektronen jeweils ein Signal an einem Ende des Drahtes registriert wird. Fälschlicherweise würden die Signale einem einzelnen Elektron zugeordnet werden. Dies kann also eine Rekonstruktion von Ereignissen verhindern, bei denen nur ein Signal gefunden wurde und wäre damit ein der Totzeit ähnlicher Effekt.

4.2.2. Totzeit der Pulserkennungsroutinen

Unabhängig davon, welche Routine verwendet wird, gibt es eine untere Grenze des zeitlichen Abstandes zweier Signale, die erkannt werden können. Dies wird im Allgemeinen als Totzeit bezeichnet. Sie kann im Fall einer hardwareseitigen Pulserkennung länger ausfallen, da das Gerät selber eine gewisse Zeit benötigt, um ein weiteres Signal zu verarbeiten, beziehungsweise das Ausgangssignal eine gewisse zeitliche Breite haben muss, um von der folgenden Elektronik verarbeitet werden zu können.

Die Totzeiten der einzelnen Anodenkanäle unterscheiden sich nicht sehr stark voneinander, da die Pulsformen ebenfalls sehr ähnlich sind. Exemplarisch ist in Abbildung 4.3 links die Totzeit des ersten Layers mit CFD-Algorithmus untersucht. Dieser arbeitet bei kleinen Pulsabständen deutlich besser als die Schwerpunktsbildung, aber unterhalb von zwölf Nanosekunden Pulsabstand erkennt auch dieser Algorithmus so gut wie keine Signale mehr.

Man kann den Begriff der Totzeit aber auch etwas weiter fassen, wenn man berücksichtigt, dass sich die beiden Signale zu einem bestimmten Zeitpunkt gegenseitig beeinflussen werden und somit die berechneten Zeiten von den wirklichen Auftreffzeiten verschiedenen sind, auch wenn beide Pulse erkannt wurden. Der Eventmixing-Algorithmus eignet sich ideal für die Untersuchung dieses Phänomens, da die wirklichen Zeiten der Bestandteile des Doppelpulses ja bekannt sind.

Um wie beschrieben eine quantitative Untersuchung des Zeitfehlers vorzunehmen, wurde der Fehler in der Zeitberechnung gegen den zeitlichen Abstand beider Signale untersucht. Dies ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Auf der y -Achse ist die Zeitdifferenz der beiden verwendeten Signale aufgetragen, auf der x -Achse der Fehler in der Zeitberechnung des ersten (links) bzw. zweiten (rechts) gefundenen Peaks, nach Anwendung des CFD-Algorithmus auf den

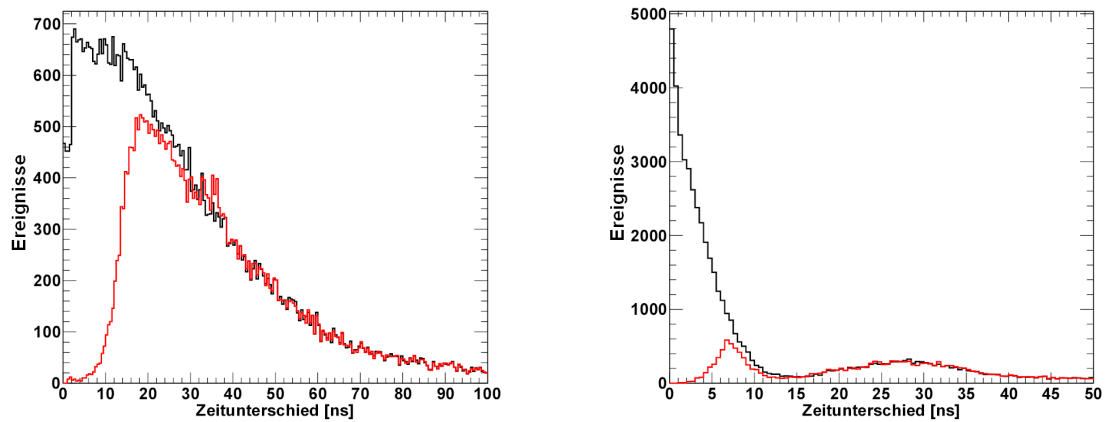


Abbildung 4.3.: Totzeit an den Drahtenden der Anode und des MCPs. Links: Totzeit auf den Anodendrähten. Die schwarze Kurve zeigt die Zeitdifferenz der Signale, deren Zeiten einzeln berechnet wurden. Die rote Kurve zeigt die Zeitdifferenz nach dem Pulsmixing. Rechts: gleiches Spektrum wie links, für das MCP-Signal. Dieses ist deutlich schmaler, daher ist die Totzeit geringer. Dennoch geht ein Großteil der Signale verloren.

Doppelpuls. Signale, die weit genug voneinander entfernt sind, führen wenig überraschend zu keinem Fehler in der Zeitberechnung, während nahe beieinanderliegende Signale den Zeitpunkt auch für das erste gemessene Signal erheblich verfälschen. Dies hat bei dieser Messung, in der die gesamte Flugzeitverteilung nur 15 ns breit ist, gerade im Bezug auf die MCP-Signale (Abbildung 4.5) eine große Bedeutung. Man kann leicht erkennen, dass in diesem Bereich die Abweichung vom echten Zeitpunkt mehr als eine Nanosekunde betragen kann.

4.2.3. CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses

Eine geeignete Methode, um mehrere übereinander liegende Signale zu rekonstruieren, wurde von Costa et al. [CVB⁺05] vorgeschlagen. Dazu muss zunächst ein sogenannter *Normpuls* erzeugt werden. Dies geschieht durch Addition einer geeigneten Zahl (in diesem Fall die ersten 500 Signale eines Datensatzes) von Einzelpulsen. Im ersten Schritt wird das Signal mit einem CFD-Algorithmus erkannt und die Steigung der linken Flanke über eine lineare Regression berechnet. Im Falle idealer Pulse ist diese Steigung direkt proportional zur Höhe des Pulses und liefert so den Skalierungsfaktor für den Normpuls. Dieser wird im zweiten Schritt an die linke Flanke gefittet und vom ursprünglichen Signal abgezogen. Das verbleibende Signal kann nun erneut mit einem CFD-Algorithmus untersucht werden. In Abbildung 4.6 ist dies anhand eines typischen Doppelsignals für die ersten vier Anodenkanäle gezeigt.

Prinzipiell kann dieses Verfahren beliebig oft wiederholt werden, in der Praxis ist jedoch schon das Auffinden von zwei Pulsen nicht trivial. Das hat im wesentlichen zwei Gründe. Erstens besitzt nicht jeder Puls die exakt gleiche Form. Dies führt dazu, dass sich über die Anstiegsflanke die Höhe nicht immer genau bestimmen lässt und so kann unter Umständen auch beim Abziehen von einem einzelnen Puls ein weiterer gefunden werden, wenn die Höhe des Normpulses zu niedrig ist. Weiterhin gibt es schmalere und breitere Pulse als es der Normpuls ist und so bleibt in diesen Fällen nicht die richtige Pulsform des zweiten Pulses nach dem

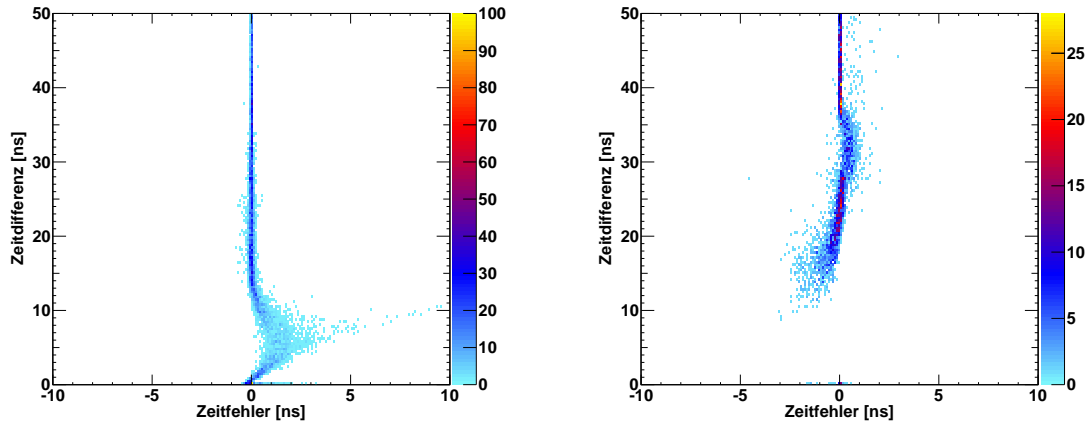


Abbildung 4.4.: Fehler in der Zeitberechnung der Position eines Anodensignals mit CFD-Algorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom echten Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist das erste Signal dargestellt, auf der rechten das Zweite, wenn es gefunden wurde.

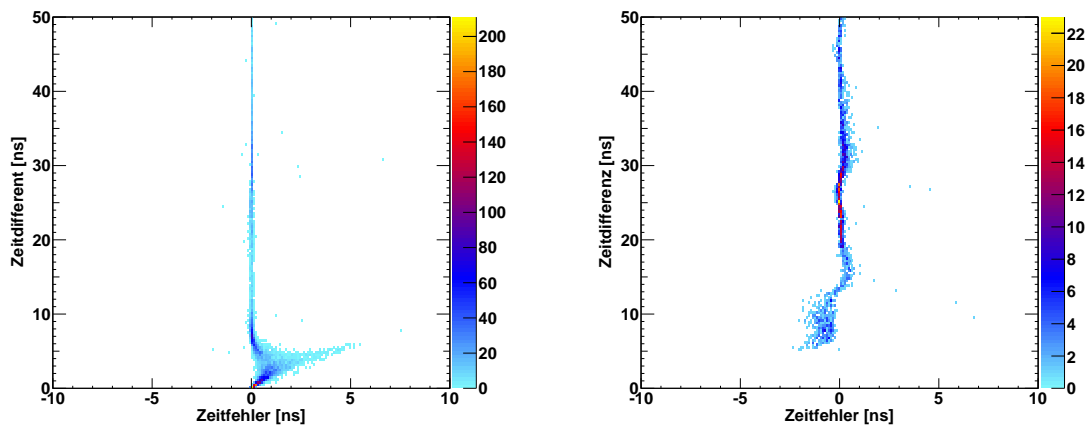


Abbildung 4.5.: Fehler in der Zeitberechnung der Position eines MCP-Signals mit CFD-Algorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom echten Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist das erste Signal dargestellt, auf der rechten das Zweite, wenn es gefunden wurde.

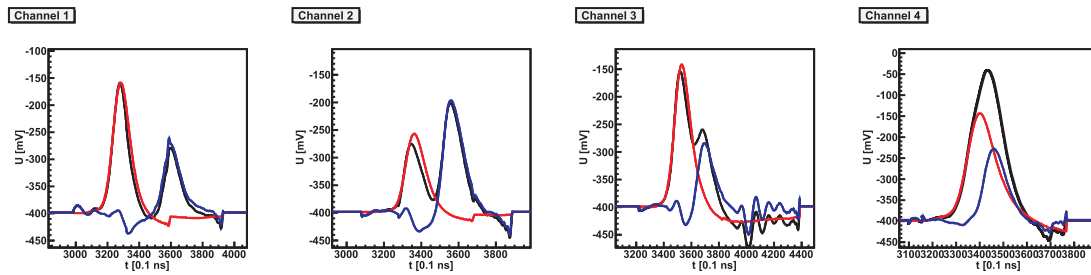


Abbildung 4.6.: CFD-Algorithmus mit Subtraktion des Normsignals, dessen Höhe und Position aus der linken steigenden Flanke berechnet wurde. Das schwarze Signal entspricht dem ursprünglichen Puls, in Rot ist der Normpuls eingezeichnet und die blaue Kurve beschreibt den Rest nach der Subtraktion.

Abziehen übrig. Die weitere Ursache für Fehler des Algorithmus ist, dass die Anstiegsflanke unter Umständen schon vom folgenden Puls beeinflusst wird, wenn diese sehr nahe beieinander liegen. Die Flanke liefert so wieder eine falsche Höhe für das Normsignal und damit einen falschen verbleibenden Rest. Dies ist beispielsweise in Abbildung 4.6 in Kanal zwei oder drei zu erkennen. Der erste Puls wird in seiner Höhe deutlich überschätzt, so dass der folgende Puls entweder als zu klein oder an der falschen Position angenommen wird.

Beide Probleme fallen weniger ins Gewicht, wenn man sich auf das Auffinden zweier Pulse beschränkt. Im vorliegenden Experiment ist das keine große Einschränkung, schließlich ist die Anzahl der Ereignisse mit drei Pulsen nochmals zwei Größenordnungen unterhalb derer, die zwei Pulse enthalten. Da die Gefahr in der Anwendung des Algorithmus im wesentlichen darin besteht, dass zu viele Signale erzeugt werden, können diese durch die Auswahl geeigneter Bedingungen im Nachhinein herausortiert werden. Die Zeitpositionen lassen sich gegebenenfalls durch einen Doppelpulsfit korrigieren.

4.2.4. Doppelpulsfit

Fehler aus dem CFD-Algorithmus mit Abziehen eines Normpulses kann wie beschrieben in einigen Fällen nicht nur den Nachteil haben, falsche Doppelereignisse zu rekonstruieren, sondern auch falsche Zeitpositionen zu berechnen. Dies lässt sich korrigieren, indem man zwei Normpulse, deren Höhen und zeitlichen Positionen variiert werden können, an den Puls anfügt. Als Maß für die Übereinstimmung von gemessenem Puls und den zusammengesetzten Normpulsen, dient das Integral der Differenz. Die vier Parameter, Höhe und Zeitposition der beiden Pulse, werden mit einem multidimensionalen Minimierungsalgorithmus der GNU Scientific Library so lange variiert, bis das Restintegral minimal ist (Abbildung 4.7).

Entscheidend für den Erfolg des Fittens sind die Startwerte, da der Minimierungsalgorithmus nur lokale Minima findet. Diese können aber aus dem Subtraktionsalgorithmus genommen werden, so dass sie schon zu Beginn sehr Nahe an den richtigen Werten liegen. Lediglich bei sehr ungleichen Pulshöhen und kleinen Zeitabständen optimiert der Algorithmus unter Umständen in die falsche Richtung. Das Integral bei Erreichen dieses Minimums kann nun auch als Entscheidungskriterium herangezogen werden, ob der Pulsfit verwendet wird, oder mit variierten Startparametern wiederholt werden soll.

Das Ergebnis der aufeinander folgenden Anwendung dieser beiden Algorithmen, CFD-

Abbildung 4.7: Ergebnis des Doppelpulsfitalgorithmus. Zwei Normpulse (rot) werden in ihrer Höhe und zeitlichen Abstand so lange variiert, bis das Integral der Differenz zum gemessenen Signal (schwarz) minimal ist.

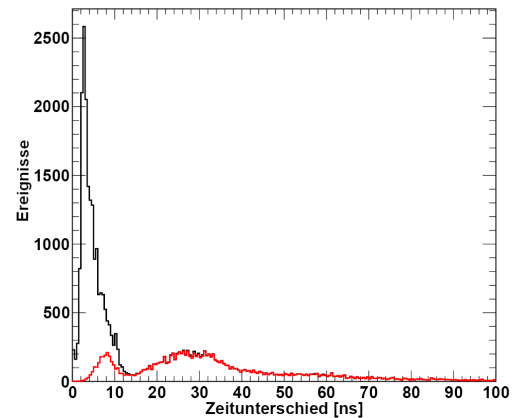
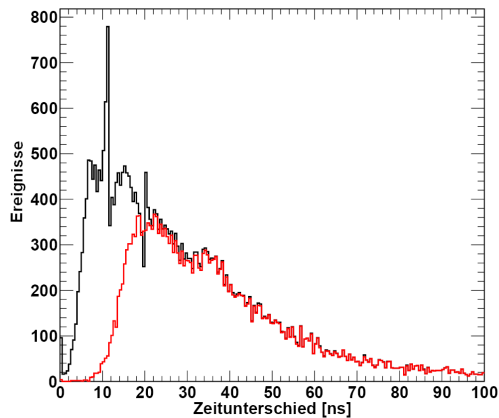
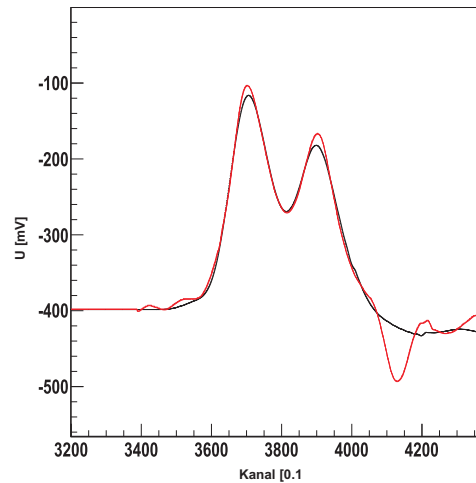


Abbildung 4.8.: Totzeit der Anode (links) bzw. des MCPs (rechts). Die rote Linie wurde mit dem gewöhnlichen CFD-Algorithmus berechnet, das schwarze Spektrum mit der Kombination aus CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfit. Die enorme Verringerung der Totzeit wird auf den ersten Blick erkennbar. Die scharfen Peaks im Spektrum der Anodentotzeit entstehen aus dem Übergang der Algorithmen (siehe Text).

Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfit, liefert eine im Vergleich zum CFD-Algorithmus deutlich verringerte Totzeit (siehe Abbildung 4.8). Der Algorithmus ist in der Lage Signale, die zeitliche Abstände von weniger als 5 ns haben, zu erkennen, allerdings um den Preis, dass diese Zeit deutlich ungenauer gemessen wird. Dies ist in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt. Man erkennt, dass für Zeiten kleiner als 12 ns die gemessene Zeit einen deutlichen Unterschied zur wirklichen Zeit aufweist.

Zusätzlich entsteht ein Problem an den Übergängen zwischen den Algorithmen. So erweist es sich nicht als sinnvoll, zwei Pulse mit großem zeitlichen Abstand mit diesem aufwendigen Verfahren zu untersuchen. Denn, wie im vorigen Abschnitt gesehen, funktioniert der CFD-Algorithmus bei Pulsen, die weiter als 20 ns voneinander entfernt sind, deutlich besser als ein Pulsfit und ist wesentlich schneller. So kommt es an den Übergängen zu Zeitsprüngen, die korrigiert werden müssen, was wiederum zu scharfen Peaks oder fehlender Intensität in Abbildung 4.8 führt, wenn die Zeit um einen festen Wert verschoben wird. Zusätzlich gibt es systematische Fehler, wie zum Beispiel eine feste Verschiebung des gefundenen Signals in Abhängigkeit des zeitlichen Abstandes. Dies äußert sich als Diagonale in Abbildung 4.9. Der Fehler ist aber in erster Näherung linear und kann so leicht korrigiert werden.

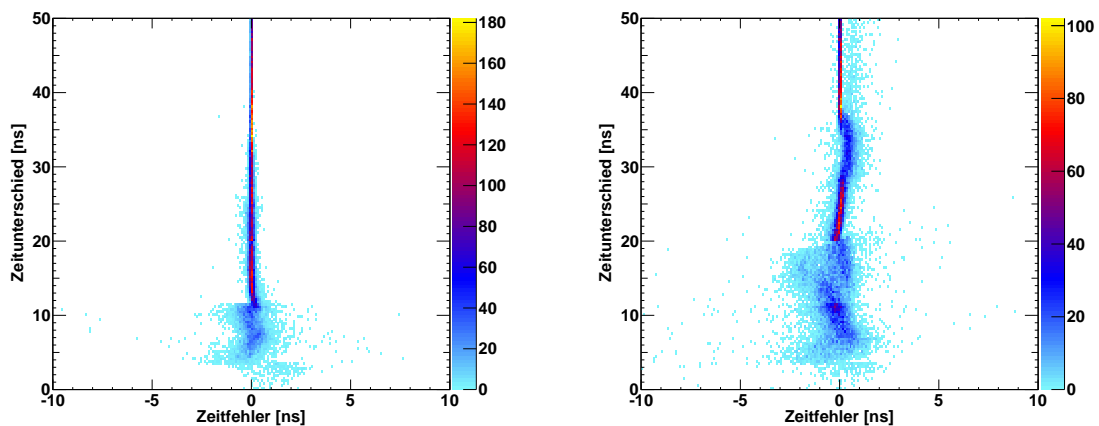


Abbildung 4.9.: Fehler in der Zeitberechnung der Position eines Anodensignals mit kombiniertem CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfitalgorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom gemessenen Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist der erste Puls, auf der rechten Seite der zweite Puls aufgetragen. Es werden in beiden Fällen nur Signale dargestellt, wenn sie gefunden wurden.

4.3. Rekonstruktion der Doppelereignisse

Die Rekonstruktion des Auftreffortes und der Flugzeit eines Elektrons ist nur im Falle eines Einzelereignisses trivial. Treffen jedoch zwei Teilchen zeitlich nah aufeinanderfolgend an unterschiedlichen Stellen auf den Detektor, so müssen die Pulse an den Drahtenden richtig zugeordnet werden. Nicht notwendigerweise sind die Pulse des ersten Elektrons als erste an allen Enden angelangt. Die Zuordnung geschieht über die *Zeitsumme*, also der Summe aus

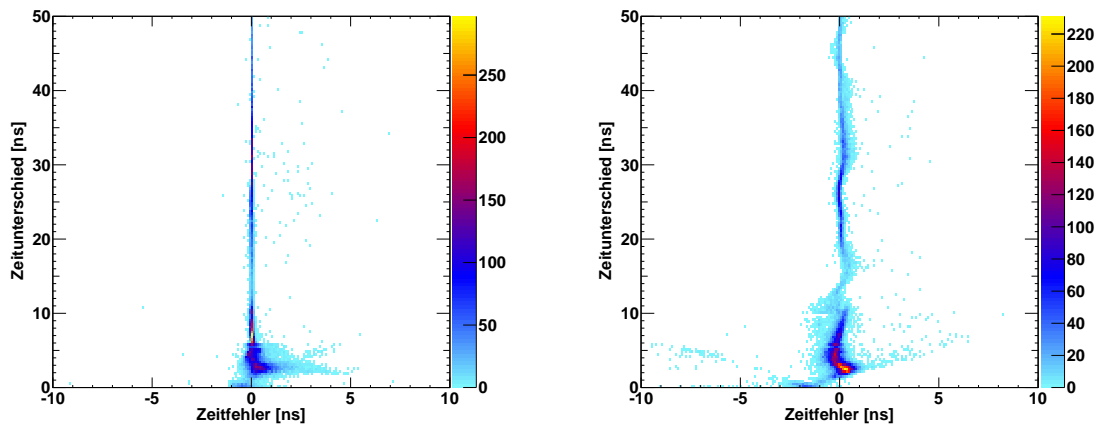


Abbildung 4.10.: Fehler in der Zeitberechnung der Position eines für das MCP-Signals mit kombiniertem CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfitalgorithmus. Die Darstellung entspricht der in Abbildung 4.9.

beiden Zeitpunkten an den Drahtenden, denn diese müssen für jede Drahtebene eine Konstante ergeben. Aus dieser Tatsache ergibt sich eine prinzipielle Beschränkung für die Totzeit. Die Zeitsummen der beiden Elektronen müssen deutlich voneinander getrennt sein, um die Signale richtig zuzuordnen.

Die Rekonstruktion der Ereignisse kann im Falle einer Hexanode sehr kompliziert werden und schon bei zwei Elektronen ergeben sich unter Umständen eine Vielzahl von Möglichkeiten der Signalmzuordnung, wenn nicht alle Signale vorhanden sind. Aus diesem Grund wurde in der Gruppe eine Rekonstruktionsroutine von Achim Czasch entwickelt, die systematisch alle Kombinationen überprüft, um auch im Falle nicht vorhandener Signale den richtigen Auftreffort und die Flugzeit zu berechnen. Sie gibt neben diesen Werten eine Zahl zurück, anhand der beurteilt werden kann, wie viele Signale zur Rekonstruktion des Ereignisses verwendet wurden. Sie ist so auch ein Maß, wie riskant die Rekonstruktion zu bewerten ist.

4.3.1. Aquiris-Messung

Nach der Anwendung der Rekonstruktionsroutine können die beiden Algorithmen erneut verglichen werden, denn das entscheidende Maß für die Beurteilung ist, wie gut die Auftrefforte und Flugzeiten rekonstruiert werden können. In den Spektren, in denen die Zeitfehler einzelner Signale verglichen wurden, gab es teilweise große Abweichungen. Dies muss aber kein Problem darstellen, denn die Rekonstruktionsroutine kann unter Umständen durch Konsistenzprüfungen Signale verwerfen oder fehlende Signale erzeugen. Außerdem kann die Flugzeit mit Hilfe der Zeitsummen an die richtige Stelle verschoben werden.

Zunächst bleibt festzuhalten, dass die Kombination aus CFD- und Doppelpulsfitalgorithmus 97% aller Doppelpulsereignisse als solche erkennt, im Falle eines einfachen CFD-Algorithmus liegt diese Quote nur bei 91,5 %. Auch der Fehler des rekonstruierten Ortes und der Zeit ist nicht groß, wie man in Abbildung 4.11 erkennen kann. Dort sind die Orts- und Zeitfehler der beiden Elektronen gegen ihren zeitlichen Abstand aufgetragen. Beide liegen nur in Ausnahmefällen mehr als einen Millimeter, bzw. mehr als eine halbe Nanosekunde neben

Rekonstruktionsmethode	Signale auf den Layern	MCP-Signal
0	2+2+2	ja
1-3	2+2+0	ja
4-6	2+2+1	ja
7	2+2+2	nein
8-10	2+2+0	nein
11-13	2+2+1	nein
14	2+1+1	ja
15	2+1+0	ja
16	1+1+1	ja
17	1+1+1	ja
18	2+1+0	nein
19	1+1+1	nein

Tabelle 4.1.: Überblick über die für die Rekonstruktion verwendeten Signale. Alle Rekonstruktionsmethoden größer oder gleich 15 werden als riskant bezeichnet, da hier für die Ortsbestimmung Signale aus den Zeitsummen erzeugt werden müssen, deren Konsistenz sich für den gegebenen Fall nicht überprüfen lässt.

dem wirklichen Wert.

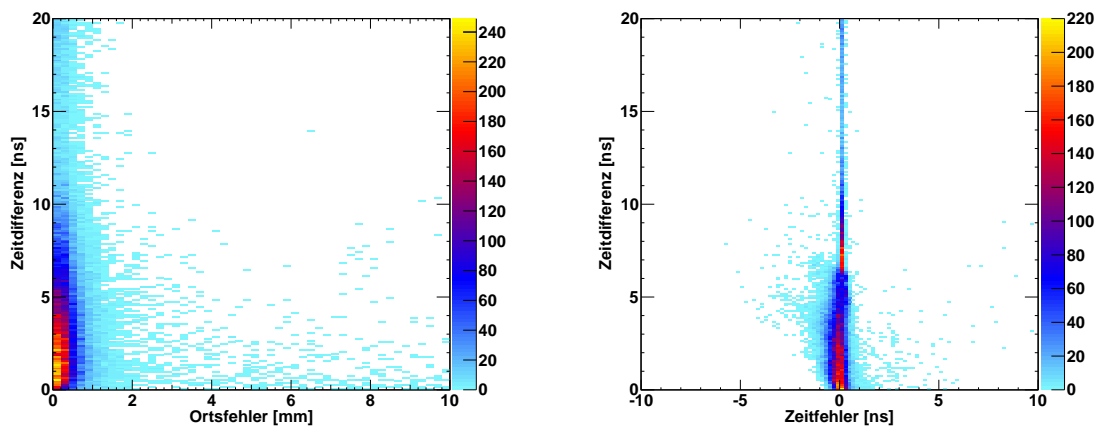


Abbildung 4.11.: links Orts- und rechts Zeitfehler der beiden Elektronen nach Anwendung des Doppelpulsfits und der Rekonstruktionsroutine. Trotz der großen Fehler in der Einzelpulserkennung sind die Fehler hier gering.

Trägt man nun die Orts- und Flugzeitdifferenz der beiden Elektronen (Abbildung 4.12) gegeneinander auf, so erhält man einen Eindruck der Totzeit und der systematischen Fehler. Es bietet sich an, die Spektren als normierte Differenz der gemischten Einzelereignisse und der analysierten Doppelereignisse darzustellen. Dazu wird für jeden Eintrag des Spektrums der Quotient aus Differenz und Summe der Einzelspektren gebildet. Dies ist in Abbildung 4.12 für beide Algorithmen gezeigt. Im linken Bild, den mit einfachem CFD-Algorithmus untersuchten Daten, zeigt sich eine deutliche Häufung unterhalb von zehn Millimetern von nicht gefundenen Ereignissen.

Im Falle des kombinierten CFD-Algorithmus und Doppelpulsfit werden deutlich mehr und näher beieinanderliegende Elektronen erkannt. Allerdings erkennt man auch, dass es Flächen gibt, auf denen mehr Ereignisse erkannt werden, als in Wirklichkeit vorhanden sind (blau) während angrenzende Flächen eine verminderte Zählrate zeigen. Dies ist eine Folge der ungenauen Zeitbestimmung der Anodendrähte und tritt stärker auf, wenn auch sehr nah beieinanderliegende MCP-Signale rekonstruiert werden. Daher wurde bei MCP-Signalen, welche näher als vier Nanosekunden beieinander liegen, auf das zweite Signal verzichtet und der Zeitpunkt aus den Anodendrähten berechnet.

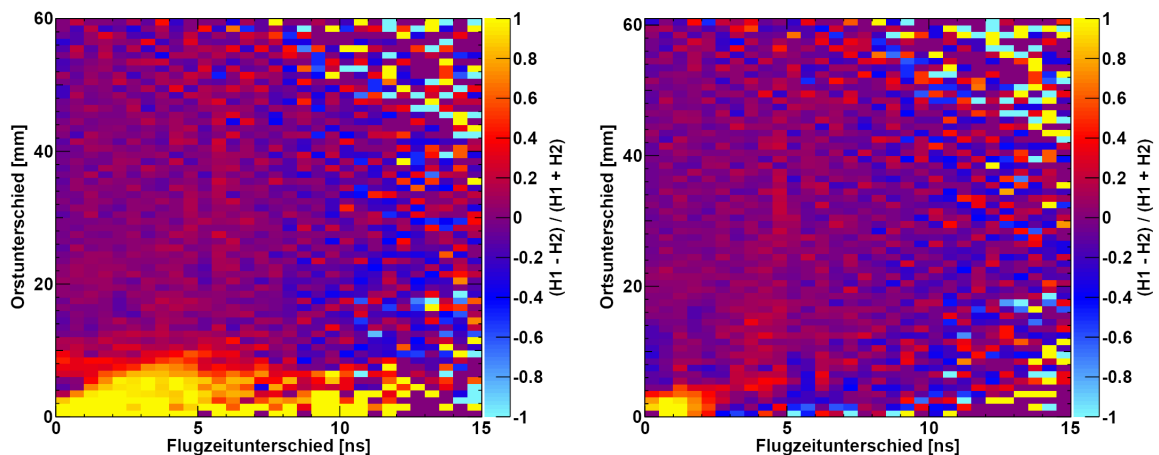


Abbildung 4.12.: Orts- gegen Flugzeitunterschied der beiden Elektronen als gewichtete Differenz der gemischten Einzelereignisse (H1) und der analysierten Doppelereignisse (H2). Der Vergleich der beiden Spektren zeigt die Unterschiede in der Totzeit nach Anwendung des CFD-Algorithmus (links) und kombiniertem CFD-Algorithmus mit Doppelpulsfit (rechts). In den roten bzw. gelben Bereichen werden Doppelereignisse deutlich seltener oder gar nicht erkannt.

4.3.2. TDC-Messung

Für die TDC-Messung ist die Bewertung der Rekonstruktion, wie sie in Tabelle 4.1 dargestellt ist, von großer Bedeutung, denn es liegen nicht nur deutlich weniger Signale vor, sondern es kann auch durch Rauschen zahlreiche Artefakte geben, die nicht durch eine nachträgliche Anpassung der Schwelle, wie im Falle der Acqirisdaten, beseitigt werden können.

Bis Rekonstruktionsmethode 13 liegen an mindestens zwei Layern beide Signale vor, diese Methoden gelten als relativ sicher, da alle Signale vorliegen, die notwendig sind, um den Ort aus gemessenen Daten zu berechnen. Ab Methode 15 ist dies nicht mehr der Fall, fehlende Signale müssen aus den Zeitsummen erzeugt werden, entsprechend bezeichnet man alle Rekonstruktionsmethoden größer 15 als *riskant*.

Die Auswirkung der Rekonstruktion von riskanten Ereignissen lässt sich in Abbildung 4.13 sehen. Insgesamt wurden 65.000 doppelte Ereignisse in einer Datei rekonstruiert (linkes Bild), von denen 54.000 mindestens ein Elektron enthalten, das mit einer riskanten Rekonstruktionsmethoden gefunden wurde (Mitte). In beiden Bildern ist nur das jeweils erste Elektron

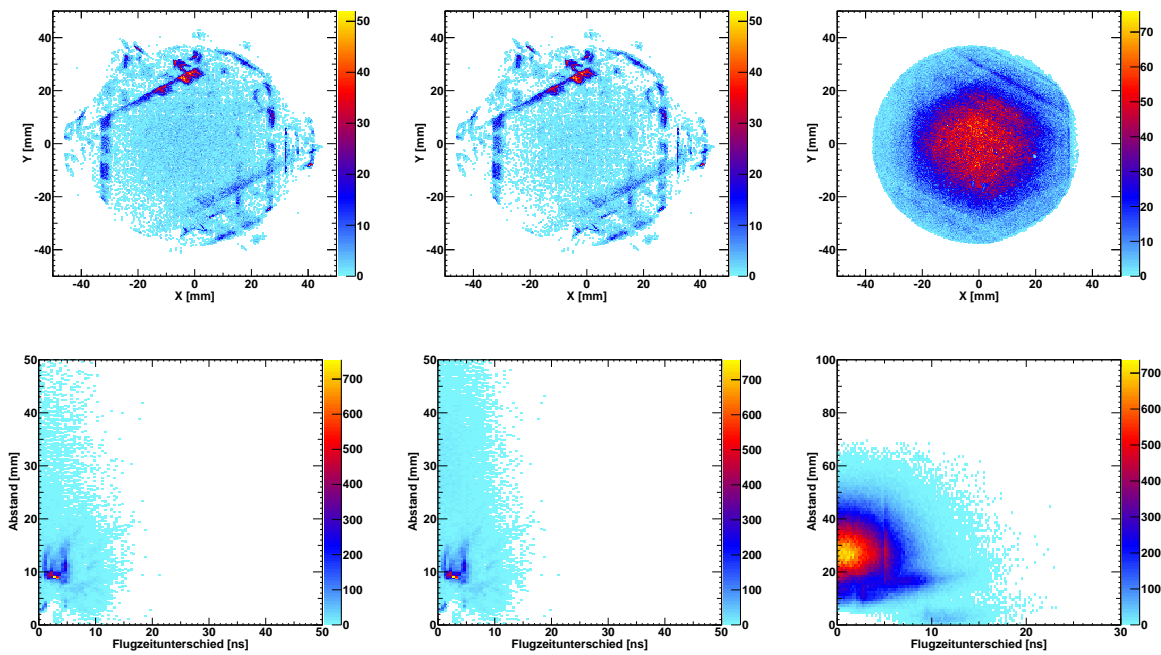


Abbildung 4.13.: Ortsbilder (obere Reihe) und Abstand gegen Flugzeitunterschied des ersten und zweiten Elektrons (untere Reihe) für drei Fälle. Links: Alle Doppelereignisse einer Datei, welche etwa 65.000 Elektronen enthält, nach der Rekonstruktion. Mitte: Nur die riskanten Fälle dieser Datei, was bedeutet, dass mindestens eine der beiden Rekonstruktionsmethoden ist größer oder gleich 15 ist. Knapp 54.000 Elektronen erfüllen die Bedingung. Die Artefakte im linken Spektrum stammen aus diesen Fällen. Rechts: Sind beide Rekonstruktionsmethoden nicht riskant und werden für die riskanten Fälle geeignete Bedingungen gefunden, erscheint ein homogenes Ortsbild. Um ausreichend Statistik zu besitzen, wurde hier ein vollständiger Datensatz verwendet.

gezeigt. Vergleicht man das Ortsbild für das erste der beiden Elektronen und den Abstand gegen Flugzeitunterschied beider Elektronen, so erkennt man die große Übereinstimmung. Die Streifen im Ortsbild lassen die Hexagonalstruktur der Anode erkennen und der Verdacht liegt nahe, dass es sich hier um fälschlich rekonstruierte Elektronen handelt. Das wird auch in den unteren Spektrum deutlich, wo der Abstand der beiden Elektronen auf dem Detektor gegen ihren Flugzeitunterschied aufgetragen ist. Eine starke Häufung tritt bei festen Abständen und Flugzeitunterschieden auf. Als Ursache wird ein Übersprechen der CFD-Kanäle oder Reflektionen an Kabelenden vermutet. Die Schwellen des CFD's wurden bewusst niedrig eingestellt, um keine echten Signale zu verwerfen. Dies begünstigt im Gegenzug, dass im Rauschen oder aus Reflektionen echte Signale gefunden werden. Dafür spricht, dass diese Elektronen feste Zeit- und Ortsabstände voneinander haben und damit als hohe Intensitäten an einzelnen Punkten auftreten.

Üblicherweise lässt jede Kombination von Rekonstruktionsmethoden an unterschiedlichen Stellen im Orts-/Zeitraum falsche Doppelereignisse entstehen, so dass über die Ortsbilder beider Elektronen und das Abstands-/Flugzeitunterschiedsspektrum die richtigen Ereignisse herausgefiltert werden können. Diese finden sich für einen kompletten Datensatz in der rechten Spalte der Abbildung 4.13.

4.4. Kalibrierung

Nach der Anwendung der Pulserkennungsalgorithmen liegen die Daten beider Aufnahmesysteme im gleichen Format vor, als Auftrefforte und -zeiten auf dem Detektor. Die Kalibrierung ist ab diesem Zeitpunkt identisch.

Da die Flugzeit immer relativ zu einem mit der Umlaufzeit der Elektronen im Ring synchronisierten Signal, dem Bunchmarker, gemessen wird, muss der Zeitnullpunkt aus den Daten extrahiert werden, denn der Bunchmarker ist zwar mit den Lichtpulsen synchron, aber keinesfalls identisch mit dem Zeitpunkt ihres Auftreffens auf der Oberfläche. Gleiches gilt für den Startort der Elektronen von der Oberfläche. Es ist mit erheblichen Aufwand verbunden und mitunter unmöglich, dass Auftreffort des Photonenstrahls auf der Oberfläche und Mittelpunkt des Detektors genau aufeinander fallen. Das Detektorbild ist aber eine direkte Abbildung der Elektronenstartimpulse, so dass der Nullpunkt entscheidend für die Berechnung dieser Impulse ist. Hier erweist sich die Homogenität des elektrischen Feldes als wesentliche Vereinfachung, denn so kann der berechnete Auftreffort einfach um einen konstanten Wert verschoben werden. Auch die Größe des Detektors ist ein, in sehr engen Grenzen frei wählbarer Parameter, denn die Umrechnung der Laufzeit in einen Auftreffort wird durch einen Faktor angegeben, der keineswegs für jeden Detektor gleich ist, ebenso wenig wie die aktive Fläche eines Microchannelplates. Weitere Parameter sind Spektrometerlänge und elektrisches Feld. Dies mag auf den ersten Blick nicht ersichtlich sein, da beide leicht messbar scheinen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Probe nach jedem Reinigungszyklus nach Augenmaß an die passende Stelle im Spektrometer gefahren wird und sich während des Abkühlens um einige Millimeter verschiebt. Darüber hinaus ist auch die Strahlage des Synchrotrons über die Messdauer von zwei Wochen keineswegs vollständig stabil.

Alle diese Faktoren machen eine erneute Kalibrierung jeder Messreihe zwischen zwei Reinigungszyklen notwendig. Die Qualität der Kalibrierung hat natürlich einen wesentlichen Einfluss auf die Auflösung der Spektren. Dies gilt für jede einzelne Messung. In weit größerem

Maße gilt es, falls man die Spektren verschiedener Messreihen addieren möchte. Um die Kalibrierung zu beschleunigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt, welches die Berechnung der Impulse und das Füllen der Spektren auf einer Grafikkarte durchführt, so dass die einzelnen Parameter beinahe in Echtzeit variiert und dargestellt werden können. Die Funktionsweise wird im Anhang dargestellt.

Die Kalibrierung der Flugzeit gestaltet sich glücklicherweise recht einfach. Den Grund dafür kann man in Abbildung 4.14 leicht erkennen, es gibt Ereignisse, deren Peak extrem schmal und unabhängig vom Auftreffort auf dem Detektor ist. Der Abstand zu den langsamsten Elektronen beträgt 30 ns, was bei den hier verwendeten Spektrometereinstellungen der erwarteten Flugzeit eines mit 0 eV von der Oberfläche gestarteten Elektrons entspricht. Dies bestätigt die Vermutung, dass es sich um von der Oberfläche reflektierte Photonen handelt. Die Zeit, die sie auf dieser kurzen Strecke benötigen, beträgt ca. 170 ps, was bei der Kalibrierung nicht vernachlässigt werden darf. In der Vergrößerung des Peaks ist ein weiterer, zeitlich geringfügig versetzter Peak zu erkennen. Die Ursache hierfür ist die Verwendung von Gittern direkt vor dem Detektor. Elektronen, die durch auf das Gitter treffende Photonen emittiert wurden, treffen zeitlich verzögert zu den Photonen auf den Detektor.

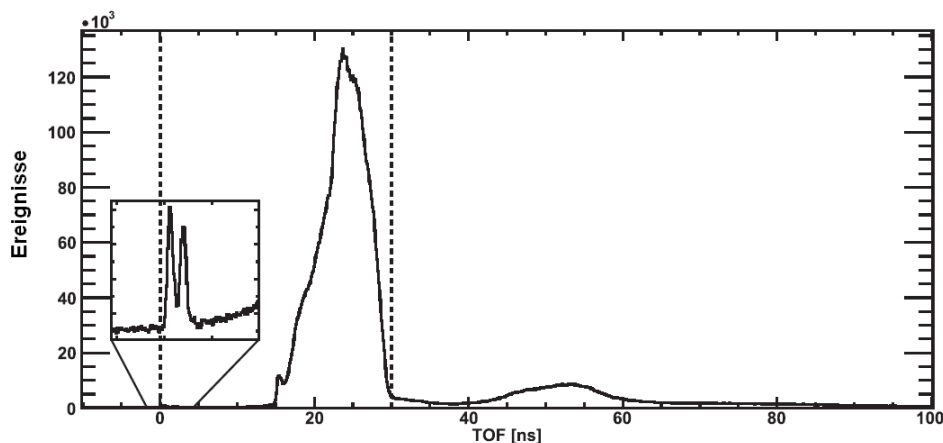


Abbildung 4.14.: Flugzeitspektrum nach Kalibrierung. Der Zeitnullpunkt wurde so lange verschoben, bis der erste der beiden Photonenpeaks 200 ps nach dem absoluten Zeitnullpunkt liegt. Zur besseren Illustration wurde der Abschnitt um ± 5 ns vergrößert dargestellt. Elektronen mit minimaler kinetischer Energie erreichen den Detektor nach 30 ns, gekennzeichnet durch die zweite Strichlinie. Elektronen, die später kommen sind an verschiedenen Stellen im Spektrometer entstanden, wurden aber durch das Gegenfeld zwischen den Gittern ausreichend abgebremst, um nicht innerhalb der Zeitspanne der ungestörten Elektronen den Detektor zu erreichen.

Die restlichen Parameter lassen sich anhand einiger weniger Spektren finden. Blei besitzt einen Innerschalenzustand, der bereits mit geringer Photonenenergie ionisiert werden kann. Dieses 5d-Niveau splittet sich dank Spin-Bahn-Kopplung in die beiden Zustände $5d_{1/2}$ und $5d_{3/2}$ auf, mit einer Energie von 18,1 eV und 20,7 eV unterhalb der Fermikante. Zusammen mit der bekannten Austrittsarbeit von 4,2 eV und der Photonenenergie lassen sich so sehr einfach die unbekannt Parameter für die Kalibrierung entlang der Flugzeitrichtung (z -Impuls) finden. In der Detektorebene (x -, y -Impulse) eignen sich zwei Spektren, welche die Winkel in

der Detektorebene (ϕ) beziehungsweise den radialen Winkel des Impulses zur Ausbreitungsrichtung (θ) zur Energie in Beziehung setzen. Hier kann man ausnutzen, dass Elektronen von der Fermikante und dem Innerschalenzustand in alle Raumrichtungen gleich häufig emittiert werden. Die Parameter werden so lange variiert, bis diese Bedingung erfüllt ist. Abbildung 4.15 zeigt jeweils ein Beispiel der Spektren, nachdem die Kalibrierung abgeschlossen war.

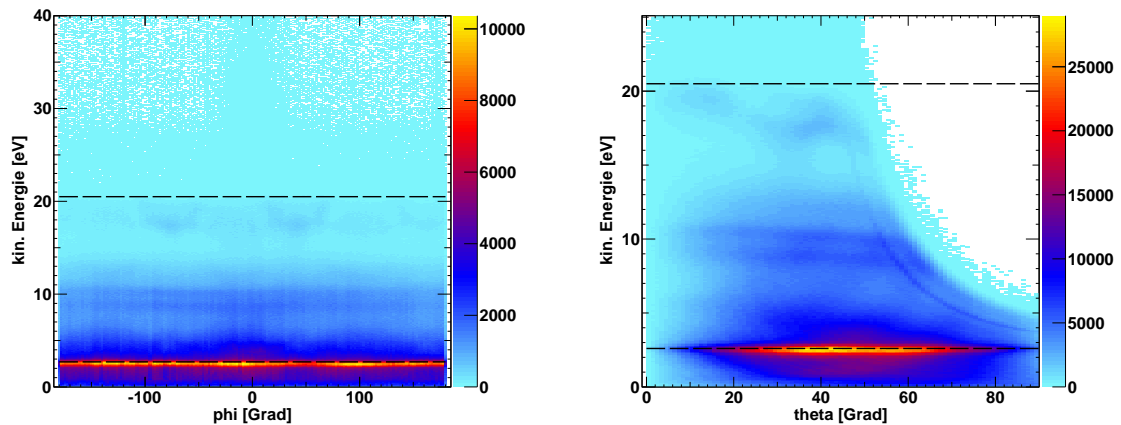


Abbildung 4.15.: Für die Kalibrierung verwendete Spektren, die den Winkel in der Detektorebene ϕ (links) bzw. den Winkel zur Spektrometerachse θ (rechts) gegen die kinetische Energie der Elektronen darstellen. Strichlinien geben die Lage der Fermikante sowie des Innerschalenzustands an.

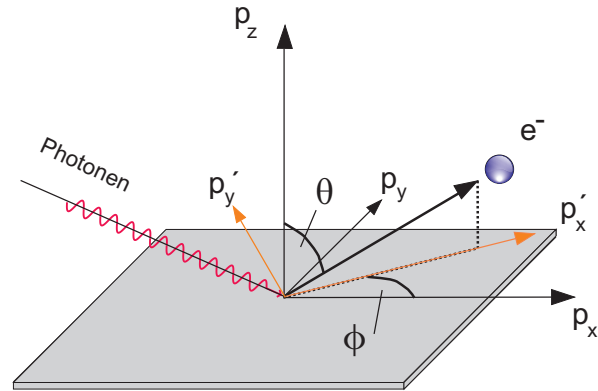
5. Ergebnisse

Da keine Koinzidenz elektronisch verschaltet wurde, sondern alle Emissionsereignisse aufgenommen wurden, stammen mehr als neunzig Prozent der Daten aus Reaktionen, in denen nur ein Elektron emittiert wurde. Zwar liegt die Energieauflösung dabei nicht in der Größenordnung moderner Kugelanalysatoren, aber die Untersuchung der Daten lohnt sich aus mehreren Gründen. Der naheliegende Grund ist natürlich, dass dadurch direkt im Experiment verifiziert werden kann, dass die Oberfläche im Experiment in der notwendigen Reinheit und Ordnung vorliegt, um Photoemissionsexperimente durchzuführen. Es gilt dann für die Ergebnisse der Einzelereignisse der gleiche Vorteil, wie bei Doppelereignissen, dass keinerlei Vorauswahl bezüglich der Emissionswinkel oder Energien getroffen wurde. So lassen sich die Parallelimpulse der Elektronen über einen breiten Energiebereich untersuchen und mit Bandstrukturechnungen vergleichen. Blei ist im Bezug auf die Untersuchung der Bandstruktur kein häufig verwendetes Modellsystem und insofern auch ein experimentell sehr wenig untersuchtes Material, weshalb die hier vorgestellten Daten noch nicht in einer vergleichbaren Qualität und Umfang veröffentlicht wurden. Daher werden im ersten Abschnitt dieses Kapitels die Ereignisse in den interessanten Messbereichen, um die Fermikante und im Bereich des Innerschalenzustands, gezeigt. Der Vergleich mit simulierten Daten liefert darüber hinaus ein besseres Verständnis von der Leistungsfähigkeit der Messapparatur. Zudem lassen sich einzelne Spektren im Vergleich mit Doppelereignissen verwenden, wenn es um die Frage der Unabhängigkeit der Emission der beiden Elektronen geht.

Der Hauptteil des Kapitels widmet sich der Doppelphotoemission. Die hier gezeigten Ergebnisse lassen sich wiederum in drei Abschnitte unterteilen. Zunächst wird ein grundlegender Effekt der Doppelphotoemission, das Korrelationsloch, untersucht. Aufgrund der Abstoßung der Elektronen muss es in allen metallischen Proben als Verarmungszone in der Nähe eines Elektrons zu sehen sein. Die Messung dieses Effekts ist stark verknüpft mit der Totzeit des Detektors. Sie kann hier aufgrund der Weiterentwicklung der Pulserkennung und der Möglichkeit, Doppelereignisse aus Einzelpulsen künstlich zu erzeugen, möglich werden. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse des Augerzerfalls dargestellt. Eine Korrelation zwischen den beiden emittierten Elektronen muss hier mit dem Emissionsprozess zusammenhängen, nicht notwendigerweise mit ihrem Anfangszustand im Festkörper. Aufgrund ihrer Unterscheidbarkeit beider Elektronen infolge ihrer nacheinander stattfindenden Emission ergeben sich hier einige interessante Fragestellungen im Bezug auf die Wechselwirkung der Elektronen nach ihrer Emission, der sogenannten Post-Collision-Interaction. Den letzten Abschnitt bilden die Ergebnisse der Elektronenpaare im Bereich der erwarteten Cooperpaaremission. Hier liefert der Vergleich der Ergebnisse unterhalb und oberhalb der Sprungtemperatur neue Erkenntnisse über die Messbarkeit von Cooperpaaren.

Die Emissionsgeometrie, dargestellt in Abbildung 5.1, gilt natürlich für beide Arten der Photoemission. Das Licht trifft unter einem Winkel von 70° zur Oberflächennormalen mit p-Polarisation auf die Probe. Die x - bzw. y -Impulse liegen in der Ebene der Oberfläche und damit auch in der Detektorebene. Die z -Impulsachse fällt mit der Oberflächennormalen zu-

Abbildung 5.1: Übersicht über die im folgenden verwendeten Bezeichnungen für Winkel und Impulse. Die Impulse in der Ebene der Oberfläche werden mit p_x bzw. p_y bezeichnet. Diese Ebene fällt mit der Detektorebene zusammen. Die Richtung des z -Impuls entspricht der Flugzeitrichtung. Die Winkel werden aus den Projektionen der Impulse berechnet und so bezeichnet ϕ den Winkel in der x -, y -Ebene, θ den Winkel zur Oberflächennormalen. Für einige Darstellungen wird ein gedrehtes Koordinatensystem verwendet, in dem die x -Impulsrichtung in der Detektorebene in Richtung des ersten Elektrons liegt, hier bezeichnet mit p'_x und p'_y .



sammen. Das Licht trifft unter 70° zur Oberflächennormalen auf die Probe. Es ist p-polarisiert, so dass der elektrische Feldvektor in der $p_z p_x$ -Ebene steht. Die Berechnung der Winkel θ und ϕ erfolgt aus Projektionen des Impulsvektors auf die jeweilige Achse. Dabei beschreibt θ den Winkel zur Oberflächennormalen, ϕ den Winkel in der Ebene parallel zur Oberfläche.

Für einige Darstellungen der Doppelphotoemission bietet es sich an, das Koordinatensystem in der Detektorebene zu drehen. Für jedes Ereignis wird p'_x so gedreht, dass in der Emissionsrichtung des ersten Elektrons in dieser Ebene liegt. Anschaulich entspricht das einer Drehung beider Elektronen um den ϕ -Winkel des ersten, d.h. alle ersten Elektronen liegen auf einer Linie entlang der positiven p'_x -Achse. Dadurch lässt sich die relative Emissionsrichtung der beiden Elektronen mit hoher Statistik darstellen. Es ist jedoch zuvor zu prüfen, ob die Verteilungen für verschiedene Emissionsrichtungen im ursprünglichen Koordinatensystem $p_x p_y$ untereinander gleich sind, denn durch diese Art der Darstellung wird über alle Emissionsrichtungen integriert.

5.1. Photoemission

Das Photoelektronenspektrum in Richtung der Oberflächennormalen für eine Photonenenergie von 25 eV ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Dabei wurde über einen Öffnungswinkel θ von 7 Grad integriert. Die beiden wichtigen Bereiche sind farblich markiert, das Valenzband in blau und der Innerschalenzustand in orange. Drei Peaks bestimmen das Spektrum. Die Fermikante liegt bei 20,8 eV. Die Maxima direkt an der Fermikante und 10 eV darunter resultieren aus der hohen Zustandsdichte an diesen Stellen. Hier liegen die Bänder der 6s- bzw. 6p-Elektronen. Sie sind in guter Übereinstimmung mit der Bandstrukturrechnung (siehe Abbildung 2.5). Zudem liegt bei dieser Photonenenergie ein direkter Übergang in der Nähe der Fermikante, so dass die Intensität an dieser Stelle auch wesentlich höher als bei anderen Energien ist. Bei niedrigeren kinetischen Energien gibt es eine breite Verteilung der Streuelekttronen und einen scharfen Peak aus dem energetisch höchsten Innerschalenzustand $5d_{5/2}$.

Die Bindungsenergien der Innerschalenzustände E_{CL} , die sich mit den hier verwendeten

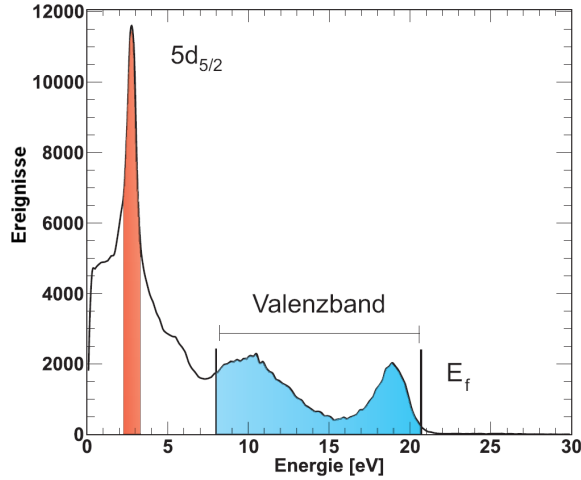


Abbildung 5.2: kinetische Energie der Photoelektronen aus einer Pb(111)-Oberfläche für eine Photonenenergie von 25 eV. Das Spektrum zeigt drei Peaks. Zwei stammen von Elektronen aus dem Valenzband. Direkt unterhalb der Fermikante, sowie 10 eV darunter liegen zwei Bänder, die sich aus Elektronen der s - bzw. p -Orbitale zusammensetzen. Bei 3 eV kinetischer Energie liegt der erste Innerschalenzustand $5d_{5/2}$ von Blei.

Photonenenergien erreichen lassen, liegen nur etwas mehr als 2 eV auseinander. Das $5d_{5/2}$ -Niveau liegt 18,1 eV unter der Fermikante, das $5d_{3/2}$ -Niveau 20,7 eV [FM80]. Die kinetischen Energien der Photoelektronen E_{pe} aus diesen Energieniveaus lassen sich leicht berechnen:

$$E_{pe} = h\nu - E_{CL} - \Phi \quad (5.1)$$

Da sie im weiteren Verlauf immer wieder verwendet werden, sind sie für alle gemessenen Photonenenergien in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

	E_{pe} [eV] für $\gamma = 25$ eV	E_{pe} [eV] für $\gamma = 30$ eV	E_{pe} [eV] für $\gamma = 40$ eV
$5d_{5/2}$	2,7	7,7	17,7
$5d_{3/2}$	0,1	5,1	15,1

Tabelle 5.1.: Kinetische Energie E_{pe} der Photoelektronen aus den beiden 5d-Zuständen für die untersuchten Photonenenergien.

Die $5d_{3/2}$ -Linie lässt sich aufgrund der äußerst geringen kinetischen Energie der Elektronen nicht im Spektrum der 25 eV-Messung erkennen, sie liegt unter der Verteilung der Sekundärelektronen. Erst bei einer Messung mit höherer Auflösung mit Magnetfeld erscheint ein kleiner Peak bei der erwarteten Energie. Beide Linien erscheinen aber deutlich in den Spektren bei höheren Photonenenergien, verschoben um die Energiedifferenz der Photonen. Der Vergleich mit den Literaturwerten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und erwarteten Werte, so dass diese für die Kalibrierung des Spektrometers verwendet werden können.

Wie zuvor erwähnt, sind die Parallelimpulse von großen Interesse, da sich ihr Wert beim Austritt aus dem Festkörper nicht verändert. Sie werden im folgenden für die Bereiche an der Fermikante und der Innerschalenzustände für verschiedene Energien untersucht. Daraus lassen sich die Fermiflächen als Resultat der elektronischen Struktur und Beugungsbilder an der Kristallstruktur gewinnen.

5.1.1. Fermiflächen

Die Fermifläche von Blei bildet wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben ein dreidimensionales Objekt. Die beobachtete Impulsverteilung ist ein Kugelschnitt, dessen Radius von Photonenenergie und innerem Potential abhängt. Für den Vergleich mit theoretischen Berechnungen wurden die Werte aus der 3D Fermi Surface Database importiert. Die Fermiflächen lagen dort für eine vollständige Brillouinzone vor und mussten nur periodisch in alle Raumrichtungen fortgesetzt werden. Üblicherweise wird der Wert für das innere Potential so angepasst, dass die Bilder die bestmögliche Übereinstimmung zeigen.

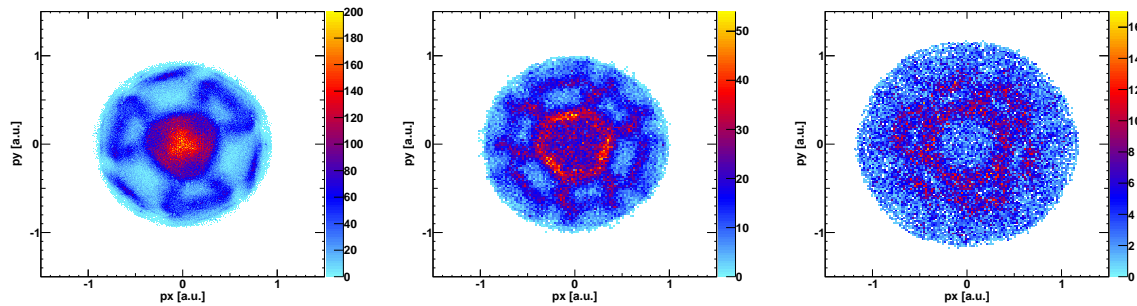


Abbildung 5.3.: Parallelimpulse der Elektronen um die Fermikante bei Photonenenergien von 25 eV, 30 eV und 40 eV (von links nach rechts). Die Größe des Energiefensters beträgt je 1 eV.

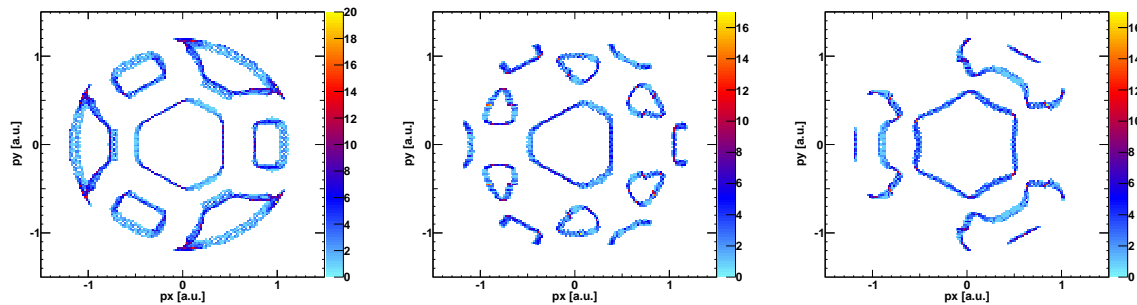


Abbildung 5.4.: Simulation der Parallelimpulse der Elektronen um die Fermikante bei Photonenenergien von 25 eV, 30 eV und 40 eV für den Vergleich mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.3.

Die Abbildungen 5.3 zeigen experimentelle Ergebnisse von drei Photonenenergien (25 eV, 30 eV und 40 eV) und die Abbildungen 5.4 die entsprechenden Simulationen. Leider war es nicht möglich den weiteren Verlauf der Bänder unterhalb der Fermikante in der gleichen Weise zu simulieren. Dies wäre bei einer vollständigen Bandstrukturrechnungen problemlos möglich, es müsste nur der Schnittpunkt eines Bandes mit einem beliebigen Energiewert in allen Raumrichtungen berechnet werden. Im Experiment liegen diese Daten vor, exemplarisch sind sie für 25 eV in Abbildung 5.5 gezeigt.

Es ist zu berücksichtigen, dass dies nicht zwangsläufig dem genauen Verlauf der Bänder entsprechen muss. Die Annahme wäre nur gerechtfertigt, wenn das Photoemissionsspektrum

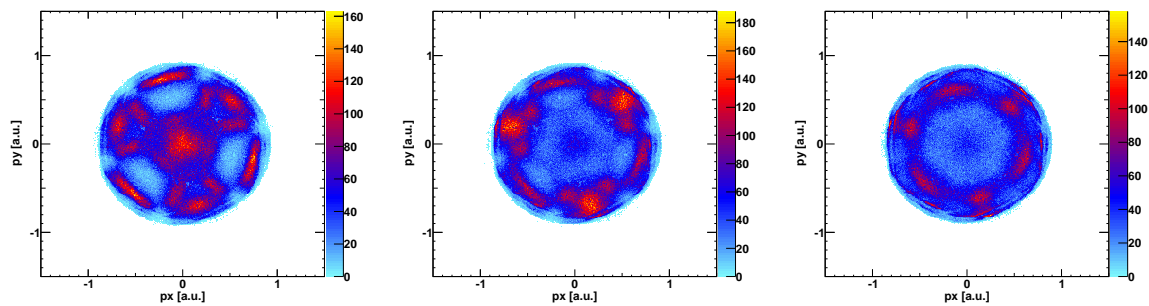


Abbildung 5.5.: Parallelimpulse der Elektronen unterhalb der Fermikante bei einer Photonenenergie von 25 eV. Die kinetischen Energien der Elektronen betragen $19,5 \pm 0,5$ eV, $18,5 \pm 0,5$ eV und $17,5 \pm 0,5$ eV (von links nach rechts).

ein direktes Abbild der Zustandsdichte ist. Dies ist nicht immer der Fall, in einer korrekten Bandstrukturmessung muss es einen Übergang von zwei Bändern geben. Dieser muss durch die passende Photonenenergie angeregt werden. Dennoch stimmt die Näherung erstaunlich häufig gut mit den Messwerten überein.

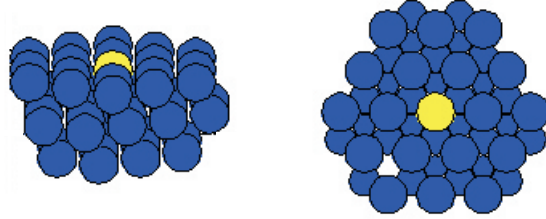
5.1.2. Beugung der Innerschalenelektronen am Gitter

Die Beugung der Innerschalenelektronen am Kristallgitter wird üblicherweise bei deutlich höheren Elektronenenergien untersucht als im vorliegenden Fall (ab 100 eV). Es lässt sich erst ab einer bestimmten Wellenlänge der Elektronen, abhängig von der Gitterkonstanten, überhaupt ein Beugungsbild erhalten. Umso überraschender ist es, dass hier schon bei vergleichsweise niedrigen Elektronenenergien Strukturen in den Parallelimpulsen auftreten. Diese sollen im folgenden mit Ergebnissen einer Simulation verglichen werden, welche die Überlagerung von Elektronenwellen nach Mehrfachstreuung im Kristall berechnet.

Für die niedrigste Photonenenergie von 25 eV ist die Wellenlänge der resultierenden Elektronen zu groß, um ein Beugungsbild zu erhalten. Erst für die Messungen mit 30 eV bzw. 40 eV Photonen lassen sich Strukturen in den Spektren erkennen. Der Vergleich mit der Theorie soll hier nicht vertieft werden, sondern lediglich der Nachweis erbracht werden, dass die Spektren im Prinzip mit der Elektronenbeugung zu erklären sind, denn das Bleigitter ist bestens bekannt und es befinden sich keine Adsorbate in einer geordneten Weise an der Oberfläche, deren räumliche Anordnung es sich zu untersuchen lohnte. Die Bilder sind für die weiteren Untersuchungen auch in sofern wertvoll, als dass sie die Signatur eines Elektrons liefern, welches aus einem Innerschalenzustand emittiert wird, ohne dass ein weiteres darauf folgt. Der Vergleich mit dem Fall der Emission zweier Elektronen kann Rückschlüsse auf deren Wechselwirkung liefern, falls diese vorhanden ist, oder im Fall identischer Bilder deren Abwesenheit nahelegen.

Für die theoretischen Berechnung wurde das Programm EDAC von Garcia de Abajo et al. [GdAVHF01] verwendet. Es berechnet die Überlagerung der Elektronenwellen nach Mehrfachstreuung im Kristall. Dazu wird ein Cluster von Atomen um ein Emitteratom gebildet (Abbildung 5.6). Eine endliche mittlere freie Weglänge beschränkt das beobachtete Volumen und rechtfertigt so den Gebrauch eines Clusters. Für die Streuung wird ein Muffin-Tin-Modell verwendet, die Streuung findet also an einem sphärischen Potential statt, welches in eine ho-

Abbildung 5.6: Bleicluster mit 36 Atomen für die Berechnung der Elektronenbeugung am Kristallgitter. Emittiert werden die Elektronen an der Stelle des gelb eingefärbten Atoms.



mogene Umgebung konstanten Potentials eingebettet ist. Hier ist zu beachten, dass dies in der Regel erst für höhere Elektronenenergien (> 100 eV) eine gute Näherung ist.

Das Programm steht als Webinterface für einfache Berechnungen zur Verfügung, unterliegt aber aufgrund der begrenzten Rechenkapazität einigen Einschränkungen. Die Rechenzeit des Programmes ist proportional zu einer Variablen T , welche für die Benutzung kleiner 10^6 sein muss. Sie berechnet sich aus:

$$T = n_{emitter} n_{scatt} N^2 l_{max}^3 \quad (5.2)$$

$n_{emitter}$ ist die Anzahl der Emitter, n_{scatt} die Anzahl der berücksichtigten Streuungen, N die Anzahl der Atome im Cluster und l_{max} die höchste Drehimpulsquantenzahl, die bei der Streuung noch berücksichtigt wird. Glücklicherweise fällt letzteres bei niedrigen Elektronenenergien nicht so sehr ins Gewicht. Da die Anzahl der Emitter eins ist, kann mit Clustern von 30-40 Atomen gerechnet und Streuordnungen bis 10 berücksichtigt werden.

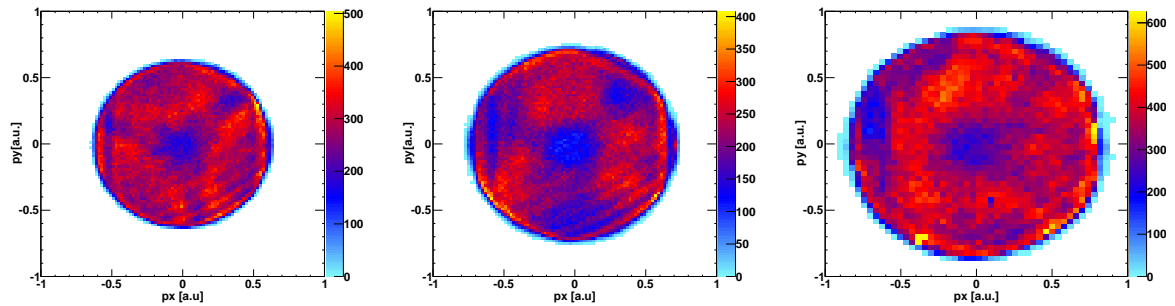


Abbildung 5.7.: Gemessene Parallelimpulse der Photoelektronen bei 30 eV Photonenenergie für die beiden Innerschalenzustände $5d_{5/2}$ (links) und $5d_{3/2}$ (mitte), sowie für den $5d_{3/2}$ Zustand der 40 eV-Messung (rechts).

Das Programm wurde mit folgenden zusätzlichen Parametern verwendet:

- Die kinetische Energie der Elektronen wie in Tabelle 5.1 dargestellt angenommen.
- Die Anzahl der Drehimpulszustände, die bei der Streuung berücksichtigt werden sollen, wurde für niedrige Elektronenenergien auf drei, bei hohen auf fünf gesetzt. Bei niedrigen Energien spielt dieser Faktor kaum eine Rolle, aber bei Energien über 10 eV traten hier Unterschiede auf.
- Die Anzahl der Streuungen wurde nach der Wahl der Drehimpulse angepasst, für niedrige Elektronenenergien lag der Wert bei zehn, bei hohen Energien bei sechs.
- Das innere Potential liegt für Blei bei 11,8 eV.

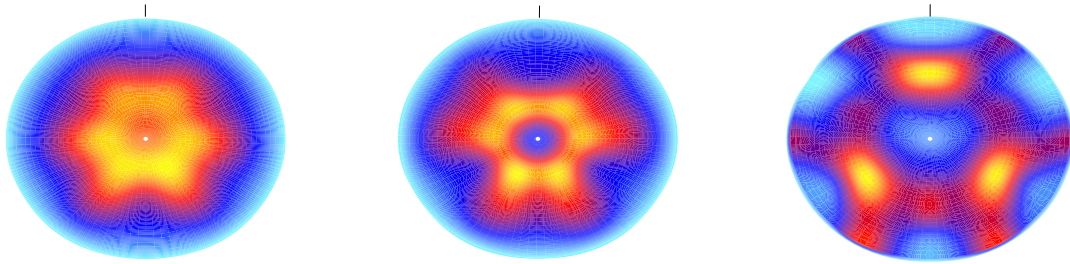


Abbildung 5.8.: Simulation der Beugungsbilder von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie, die bei 30 eV Photonenenergie den beiden Innerschalenzustände $5d_{5/2}$ (links) und $5d_{3/2}$ (mitte), sowie bei 40 eV Photonenenergie dem $5d_{3/2}$ -Zustand (rechts) entsprechen. Die Daten wurden in einer Polardarstellung berechnet und sind in dieser dargestellt.

- Es wurde p-polarisiertes Licht verwendet, dessen Einfallswinkel bei 70° zur Oberflächennormalen lag.
- Es wurde die Jacobi-Methode verwendet. Dies ist eine Iterationsmethode, bei der jeder Iterationsschritt die nächste Ordnung der Streuung einbezieht.

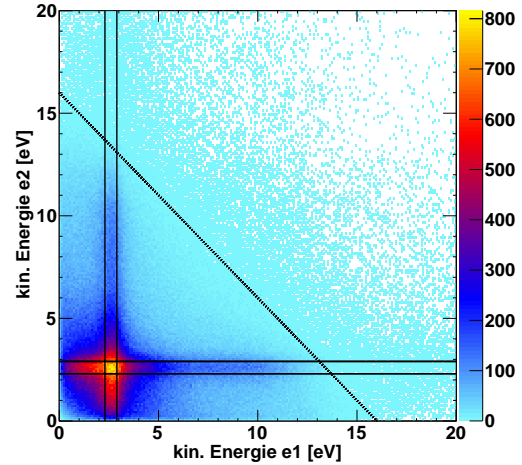
Ausgewählte Ergebnisse der Messung mit 30 eV und 40 eV Photonen und der zugehörigen Simulation sind in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt. Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Darstellung der Messergebnisse und Simulation leicht unterscheiden. Während die Messergebnisse wie üblich in Impulsen aufgetragen wurden, wird die Simulation in einer Polardarstellung ausgegeben. Dies hat keine Auswirkung auf die erkennbaren Strukturen. Aufgrund der geringen Anzahl an Datenpunkten ist eine Transformation nicht sinnvoll.

Für die niedrigste Photonenenergie von 25 eV ist die kinetische Energie des Elektrons zu gering, um ein Beugungsbild zu erzeugen. Für die beiden anderen Energien können typische Merkmale der Spektren reproduziert werden. Insbesondere die Minima der Intensität im Zentrum finden sich in allen Simulationen wieder. Ebenso stimmen die bevorzugten Emissionsrichtungen in allen Simulationen mit dem Experiment überein.

5.2. Doppelphotoemission

Im folgenden werden nun die Ergebnisse der Reaktionen dargestellt, in denen zwei Elektronen durch ein Photon emittiert wurden. Dabei ist zu beachten, dass die Emission entweder gleichzeitig stattfindet, oder in einem zeitlichen Abstand, der mehrere Größenordnungen unterhalb der Flugzeit im Spektrometer liegt. Das bedeutet, dass es bei der Detektion der beiden Elektronen aufgrund ihres Auftreffzeitpunkts auf dem Detektor zu einer Unterscheidung kommt, die nicht dem Emissionsprozess zuzuschreiben ist. Diese Unterscheidung muss in irgendeiner Weise aufgehoben werden. Würde beispielsweise das erste auf dem Detektor landende Elektron als Elektron 1 bezeichnet, so hätte es aufgrund der geringeren Flugzeit in den meisten Fällen eine höhere kinetische Energie. Diese Asymmetrie kann aufgehoben werden, indem die Spektren zweimal gefüllt werden und bei jeder Füllung die Benennung der Elektronen vertauscht wird. Das Elektron, welches als zweites auf den Detektor trifft wird als das erste behandelt und umgekehrt. Eine andere Möglichkeit ist es, einen Zufallsgenerator zu verwenden.

Abbildung 5.9: Kinetische Energie des ersten Elektrons gegen kinetische Energie des zweiten Elektrons bei 25 eV Photonenenergie. Durchgezogene Linien markieren den Bereich, in dem eines der Elektronen als Photoelektron mit konstanter Energie angenommen wird. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Grenze, unterhalb der Energieerhaltung für die eingestellte Photonenenergie gilt ($h\nu - 2\Phi$).



den. Die Bezeichnung Elektron 1 oder 2 wird dann zufällig für jedes Ereignis getroffen und entspricht nicht mehr der zeitlichen Abfolge.

Abbildung 5.9 zeigt ein Spektrum, in dem die kinetische Energie zweier Elektronen, emittiert von 25 eV Photonen, aufgetragen ist. Die gestrichene Linie kennzeichnet die Schwelle, bis zu der die Energie beider Elektronen von einem Photon kommen kann. Man kann sie als eine Art Fermikante der Doppelphotoemission verstehen, da sie das höchste Energieniveau der Energiesumme des Paares darstellt. Sie wird im folgenden auch mit *Doppelfermienergie* bezeichnet und berechnet sich aus:

$$E_{e1} + E_{e2} = h\nu - 2\Phi \quad (5.3)$$

Aufgrund der verschiedenen Energieaufteilungen zwischen den Elektronen bedeutet das aber nicht, dass jedes der Elektronen für sich genommen vom energetisch höchst besetzten Zustand kommen muss. Darüber liegende Ereignisse können entweder durch zwei Photonen oder Höhere Harmonische, also Photonen doppelter Energie, entstanden sein. Das Spektrum zeigt ein Intensitätsmaximum bei niedrigen Elektronenenergien und hohe Intensität entlang einer konstanten Elektronenenergie, gekennzeichnet durch zwei senkrechte, sowie zwei waagrechte Linien. Die hohe Intensität an dieser Stelle kann dadurch erklärt werden, dass der Augerprozess bei Blei schon bei niedrigen Photonenenergien einsetzt. Seine Signatur in allen Spektren dieser Art ist eine erhöhte Intensitätsverteilung entlang einer Linie fester Energie, der kinetischen Energie der Photoelektronen. Sie lassen sich aus Tabelle 5.1 entnehmen. Der erste Innerschalenzustand ist schon mit Photonenenergien von 25 eV erreichbar. Dies erhöht den Wirkungsquerschnitt für Doppelphotoemission erheblich, bedeutet aber auch, dass alle Spektren sehr von diesem Prozess dominiert werden.

Auch bei niedrigeren Photonenenergien, z.B. 21, 22 eV (Abbildung 5.10), wo kein Augerzerfall stattfinden kann, ist das Spektrum von Elektronen niedriger kinetischer Energie dominiert. Dagegen zeigt das Doppelphotoemissionsspektrum von Kupfer, welches von Mirko Hattass untersucht wurde, vorrangig Elektronen mit höherer kinetischer Energie entlang der Doppelfermikante [Hat04]. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Materialien im Bezug auf das Valenzband ist dessen unterschiedliche Breite und Zustandsdichte. Das 3d-Band von Kupfer ist sehr schmal, was einen großen Coulombabstoßungsterm U zur Folge hat. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, wirkt sich dies günstig für die Doppelphotoemission

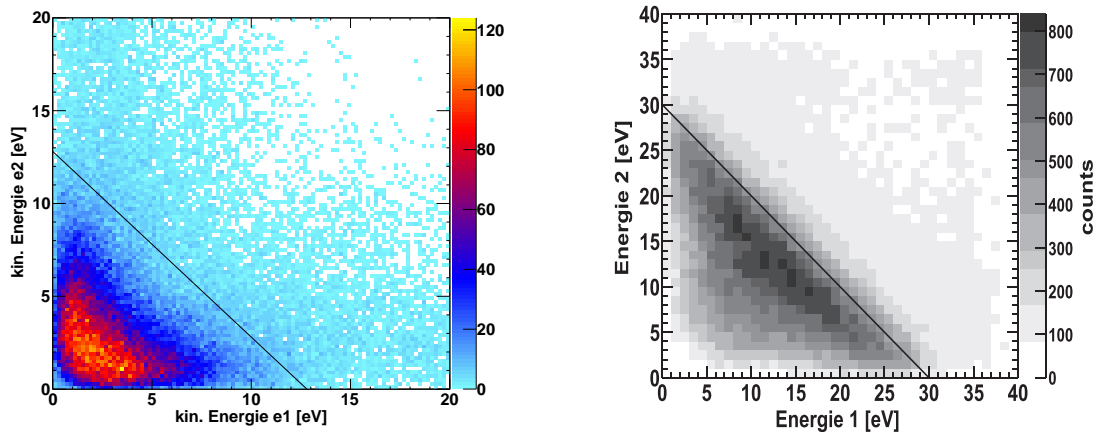


Abbildung 5.10.: Vergleich der Doppelphotoemissionsspektren von Blei bei 21,22 eV (links) und Kupfer bei 40 eV (rechts). Die höchste Intensität bei Blei liegt bei niedrigen kinetischen Energien, bei Kupfer entlang der Fermikante. Das rechte Bild wurde entnommen aus [Hat04].

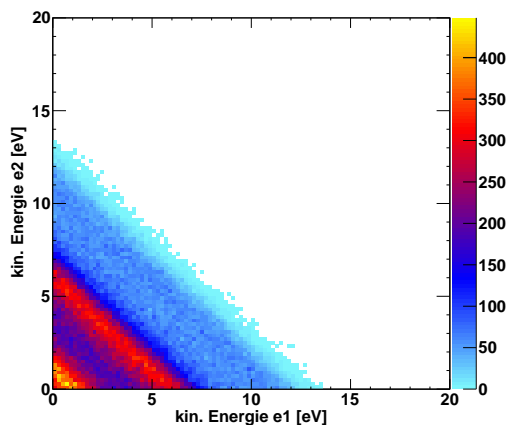
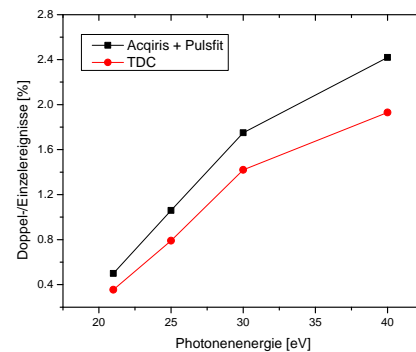


Abbildung 5.11: klassische Simulation von zwei unabhängigen Elektronen, deren Energiezustand aus der Ein-Teilchen-Zustandsdichte berechnet wurde. Die Energie eines Photons von 21,22 eV wird in einem zufälligen Verhältnis auf beide Elektronen aufgeteilt. Die Trajektorien im Spektrometer und Fehler in der Orts- und Flugzeitmessung wurden ebenfalls berücksichtigt.

aus. Das Gegenteil ist der Fall für Blei, hier ist das Valenzband breit und trotz seines nicht geringen Beitrags in der normalen Photoemission, ist das der Theorie nach ungünstig für die Doppelphotoemission.

Die einfachste Annahme, dass die Energieverteilung die Zustandsdichte der Ein-Teilchen-Zustandsdichte widerspiegelt, kann leicht mit einer Monte-Carlo-Simulation überprüft werden. Dazu werden unabhängig voneinander zwei Elektronen mit Energien erzeugt, deren Wahrscheinlichkeitsverteilung der Ein-Teilchen-Zustandsdichte entspricht. Im nächsten Schritt teilen sie sich die Energie eines Photons untereinander in einem zufälligen Verhältnis. Die Trajektorien beider Teilchen im Spektrometer werden dann unter Berücksichtigung der Fehler in der Orts- und Flugzeitmessung simuliert. Die aus diesen Werten berechnete Energie entspricht einer Messung zweier Elektronen, die unabhängig voneinander von einem Energieniveau in Blei emittiert wurden, dessen Wahrscheinlichkeit durch die bekannte Zustandsdichte gegeben ist. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Im Vergleich mit dem gemessenen Spektrum in Abbildung 5.10 fällt auf die Ähnlichkeit der Intensitätsverteilung auf. Unterhalb einer Summenenergie von 6 eV liegt in beiden Spektren ein Großteil der Intensität. Oberhalb

Abbildung 5.12: Verhältnis der Einzel- und Doppelereignisse für Blei bei verschiedenen Photonenenergien. Es wurden nur Elektronen berücksichtigt, die innerhalb des möglichen Zeitfensters (10–30 ns) den Detektor erreichen. Der große Anstieg zwischen 21, 22 eV und 25 eV, sowie zwischen 25 eV und 30 eV ist auf das Einsetzen des Augerzerfalls zurückzuführen.



dieser Grenze ist sie bis zur Linie der Energieerhaltung konstant niedrig. Die ausgeprägte Linie in der Simulation bei 6 eV ist in der Messung jedoch nicht zu vorhanden.

Das Verhältnis von Doppel- zu Einzelereignissen ist in allen Fällen deutlich höher als in der Messung an Kupfer. Dort liegt es für eine Photonenenergie von 40 eV unter 1 ‰. Es steigt dann beinahe linear bis auf 1 ‰ bei 100 eV. Dieser Anstieg wurde in allen Messungen mit verschiedenen Oberflächen in diesem Spektrometer beobachtet (siehe [Vos11]). So auch im Fall von Blei, wie Abbildung 5.12 zeigt. Dort sind das Verhältnis von Doppel- zu Einzelereignissen für zwei Messungen gezeigt, eine mit TDC und eine mit Acqiris mit Verwendung der neuen Pulsfitroutine. Durch sie konnten insgesamt bis zu 20 ‰ mehr Doppelereignisse gefunden werden. Dadurch liegt schon bei 21, 22 eV Photonenenergie das Verhältnis bei 5 ‰ und steigt auf über 2 ‰ bei 40 eV. Der starke Anstieg bei höheren Photonenenergien liegt wie beschrieben im Einsetzen des Augerzerfalls. Dies legt auch der Vergleich mit Messungen an einzelnen Blei- oder Titanatomen in der Gasphase nahe [HC80]. Die Messung des Verhältnisses von Einfach- zu Doppelionisation zeigt auch dort für beide Materialien einen linearen Anstieg mit der Photonenenergie. An den Stellen, wo die Energie ausreicht, um ein Loch in einem der 5d-Niveaus zu erzeugen, steigt das Verhältnis sprunghaft an.

5.3. Korrelationsloch

Die Ursache für das Auftreten eines Korrelationslochs wurde in Abschnitt 2.1.2 beschrieben. In der Nähe eines Elektrons kann sich aufgrund von Coulomb-Abstoßung und Pauliprinzip kein zweites Elektron aufhalten. Die Auswirkung dieser Tatsache auf die Spektren der Doppelphotoemission wurde von Fominykh et. al. [FBH⁺03] zunächst theoretisch untersucht. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Da die Elektronen nicht einen ähnlichen Wellenvektoren besitzen dürfen, muss es um den Impuls eines der beiden Elektronen eine Verarmungszone geben. Für sehr unterschiedliche Wellenvektoren sollte die Wechselwirkung klein sein, so dass die Doppelphotoemission dann gar nicht auftritt. Die Ausdehnung der Verarmungszone und das Einsetzen des dazwischenliegenden Maximums sollte nach dieser Theorie ein direktes Maß für die Stärke der Wechselwirkung sein.

In diesem Bild ist das Korrelationsloch ein sehr allgemeiner Effekt, der für alle Elektronen aus dem Valenzband gilt. Er soll daher im folgenden zunächst in dieser Allgemeinheit untersucht werden. Dabei ist größte Vorsicht an den Tag zu legen, denn beispielsweise die Auswahl der beiden Elektronenenergien und eine Festlegung bestimmter Impulse kann Artefakte im

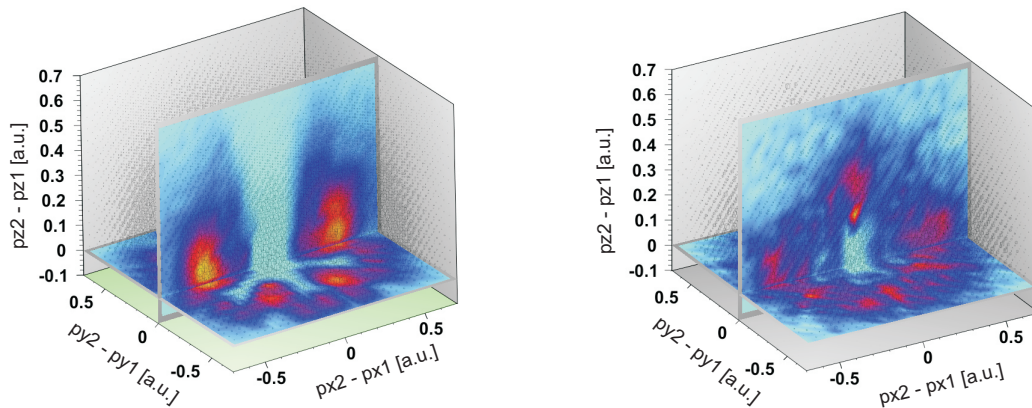


Abbildung 5.13.: Dreidimensionales Spektrum der Relativimpulse aller emittierten Elektronenpaare im Vergleich der TDC-Messung (links) und der Acqiris-Messung mit neuer Pulsfitroutine. Die beiden Ebenen zeigen die Projektion eines 0,02 a.u. breiten Fensters auf die $p_x p_y$ - bzw. $p_y p_z$ -Ebene. Die Ununterscheidbarkeit wurde hier aufgehoben und immer das zweite Elektron vom ersten abgezogen. Daher gibt es keine negativen z -Impulse.

Spektrum erzeugen. Zudem handelt es sich um eine Untersuchung in einem Bereich, in dem die Totzeit in jedem Spektrum besonders relevant ist. Die Verbesserung des Algorithmus zur Doppelpulserkennung ist daher ein entscheidender Fortschritt. Für die vorliegenden Daten gibt es verschiedene Möglichkeiten Totzeiteffekte auszuschließen, beziehungsweise zu quantifizieren. Zunächst liegen verschiedene Messungen bei 25 eV vor, einige davon mit Magnetfeld und niedrigem elektrischen Feld. In diesen fällt aufgrund der längeren Flugzeitverteilung die Totzeit weniger ins Gewicht. Treten keine Änderungen in den Spektren bei einem Vergleich zwischen beiden Messungen auf, so kann man von einem echten Effekt ausgehen. Darüber hinaus können alle Spektren wie in Kapitel 4 dargestellt, aus künstlichen Doppelereignissen erzeugt werden. So lässt sich der Effekt der Totzeit für jedes Spektrum darstellen.

Abbildung 5.13 zeigt die allgemeinste Darstellung des Korrelationsloches für die Messung mit TDC (links) und Acqiris (rechts). Die dreidimensionale Darstellung der Relativimpulse aller Teilchen zeigt eine Verarmungszone um die Koordinate (0,0,0). Dies entspricht der Aussage, dass kein anderes Elektron mit dem gleichen Impuls nachgewiesen werden kann. Wie gesagt ist dies zunächst eine für diese Messmethode triviale Aussage, die entscheidende Frage ist vielmehr die Größe dieser Verarmungszone. Detektoreffekte sind in dieser Darstellung besonders deutlich zu sehen. Die Intensitätsschwankungen in der $p_x p_y$ -Ebene sind ein direktes Abbild der Drahtebenenanordnungen. Minima befinden sich entlang der Richtung einer Drahtebene, denn hier ist die Totzeit dieser beiden Kanäle maximal. Es fehlen dort redundante Informationen, sollten Signale auf anderen Ebenen nicht erkannt worden sein. Durch den Doppelpulsalgorithmus konnten diese Effekte in der Messung erheblich reduziert werden, wie in der Abbildung rechts zu erkennen ist.

Es stellt sich nun die Frage, wie die Eigenschaften des Korrelationslochs geeignet untersucht werden können. Die theoretischen Vorhersagen wurden für Elektronen mit gleicher kinetischer Energie von der Fermikante gemacht. Leider liegen bei Blei in allen Spektren an dieser Stelle die niedrigsten Zählraten vor. Allerdings muss nach der Theorie das Korrelati-

onsloch als Folge der Coulomb-Abstoßung überall im Festkörper auftreten. Das Pauliprinzip erhöht seine Ausdehnung, gilt aber nur für Elektronen gleichen Spins. Für die Darstellung bieten sich zwei Projektionen im zuvor beschriebenen gedrehten Koordinatensystem $p'_x p'_y p_z$ an:

1. Projektion in der $p'_x p'_z$ -Ebene: Zunächst wird ein fester Impuls des ersten Elektrons ausgewählt. Das Spektrum wird dann mit p'_x und p_z des zweiten Elektrons gefüllt. Da das Korrelationsloch in p'_y -Richtung zunehmend kleiner wird, muss diese auf ein möglichst kleines Intervall beschränkt werden.
2. Projektion in der $p'_x p'_y$ -Impulsebene (Detektor bzw. Oberflächenebene): Energie und Parallelimpuls des ersten Elektrons werden festgelegt, die Parallelimpulse des zweiten dargestellt. Das zweite Elektron muss nun noch in seiner Energie beschränkt werden, denn es gilt das gleiche wie im ersten Fall. Integriert man über große Energieintervalle, füllt sich dadurch das Loch auf.

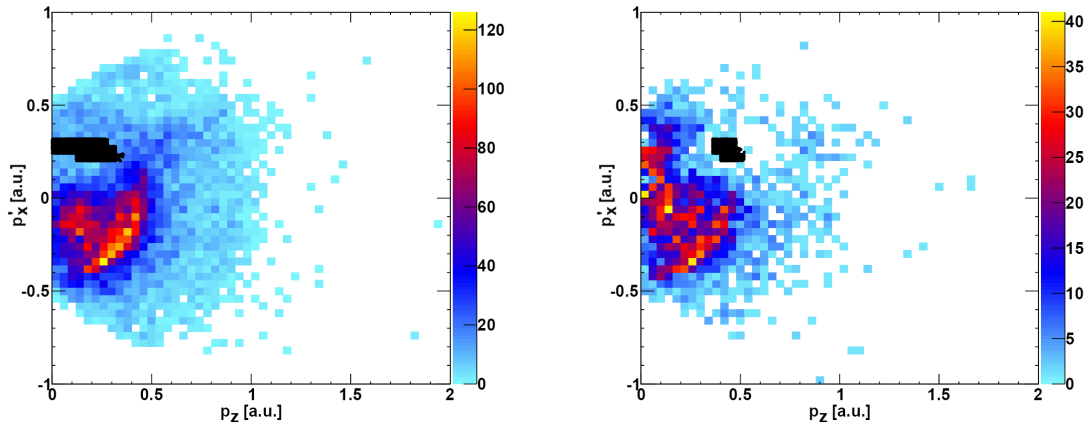


Abbildung 5.14.: Korrelationsloch als Projektion in der $x'z$ -Impulsebene (Erläuterungen siehe Text). Die Parallelimpulse der festen Elektronen liegen in beiden Spektren bei $0,2 - 0,3$ a.u.. Sie sind als schwarze Punkte eingezeichnet. Ihre kinetische Energie liegt bei $1,5 \pm 0,5$ eV im linken Bild und $3 \pm 0,5$ eV im rechten Bild. Die y' -Komponente des Impulses des zweiten Elektrons wurde auf $\pm 0,1$ a.u. beschränkt. Die Photonenenergie beträgt 25 eV.

In Abbildung 5.14 ist der erste Fall für zwei verschiedene Energien (von links $1,5 \pm 0,5$ eV und rechts $3 \pm 0,5$ eV) des ersten Elektrons dargestellt. Zusätzlich liegt sein Parallelimpuls zwischen $0,2$ a.u. und $0,3$ a.u.. Im Spektrum wurden diese Ereignisse mit schwarzen Punkten gefüllt. Als Folge der Transformation des Koordinatensystems liegen diese Elektronen nun auf einem Halbkreis und nicht auf einer Halbkugel, dessen Größe von der gewählten Energie abhängt. Abgebildet ist die Verteilung des zweiten Elektrons, ohne jede Beschränkung in der Energie, lediglich der y -Impuls wurde auf $\pm 0,1$ a.u. beschränkt. Es ist deutlich zu sehen, dass um den Impuls des ersten Elektrons die Intensität verringert ist. Wäre es unbeeinflusst, so müssten beide Spektren symmetrisch um $p'_x = 0$ sein. Diese Verringerung ist auch für jede andere Energie sichtbar. Für kleinere Elektronenenergien (links) ist die Einschränkung des Impulses sehr grob, daher fällt die Rate des zweiten Elektrons in seiner Nähe nie auf Null herab, im Gegensatz zu höheren Energien (rechts). Dieser Effekt wurde in jedem Spektrum für jede Energie und Impuls beobachtet. Er kann nicht auf einen Totzeiteffekt des Detektor

zurückgeführt werden, was die künstlich erzeugte Daten bestätigen.

Die entsprechende Abbildung in der $p'_x p'_y$ -Ebene ist in Abbildung 5.15 gezeigt. Das erste Elektron wurde wieder in schwarz über die Verteilung gelegt. Hier liegen die Ereignisse des ersten Elektrons wie beschrieben auf einer Linie entlang der positiven p'_x -Achse. Es gelten die gleichen Auswahlparameter hinsichtlich seiner Energie und seines Impulses für das erste Elektron, das zweite wurde nur hinsichtlich seiner Energie beschränkt. Sie entspricht der des ersten Elektrons. Damit ist dies eine Projektion einer Impulskugel gleicher Energie auf die $p'_x p'_y$ -Ebene.

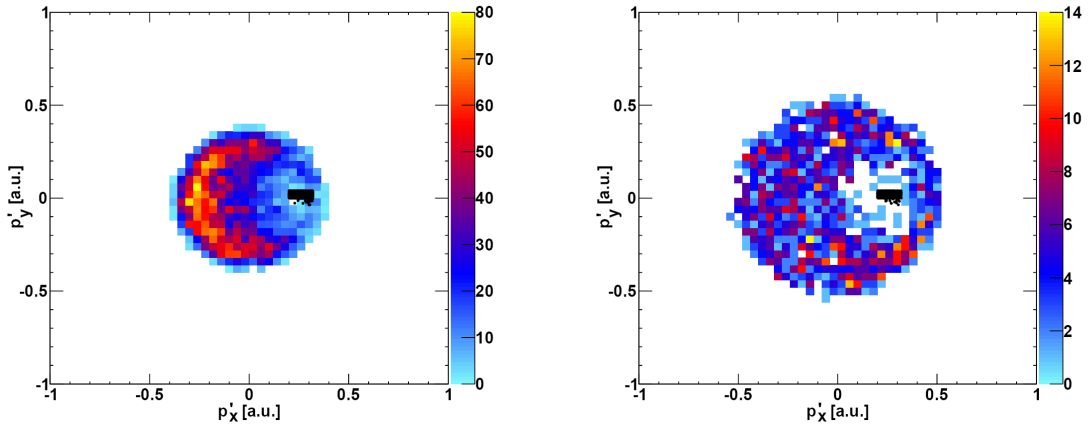
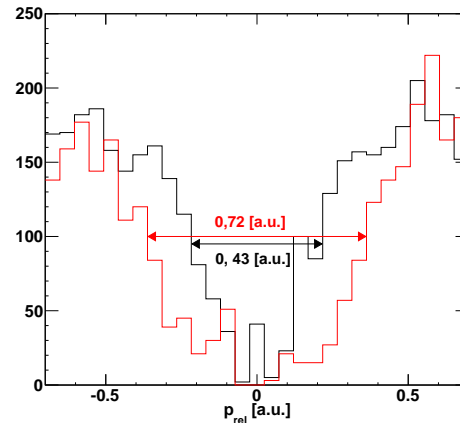


Abbildung 5.15.: Korrelationsloch in der $p'_x p'_y$ -Ebene. Der p'_x -Impuls des ersten Elektrons liegt zwischen $0,2 - 0,3$ a.u. (schwarze Punkte). Beide Elektronen besitzen die gleiche kinetische Energie von $1,5 \pm 0,5$ eV im linken Bild und $3 \pm 0,5$ eV im rechten Bild. Die Photonenenergie beträgt 25 eV.

Alle Spektren legen die Interpretation des Korrelationslochs als eine Verarmungszone im Impulsraum um die Position eines Elektrons nahe. Dies entspricht der theoretischen Vorhersage und den bisherigen experimentellen Resultaten (beispielsweise [SWK07]). Allerdings stimmen die Ergebnisse in sofern nicht überein, als dass für größere Abstände kein Abfall der Intensität beobachtet wird. Dies wird von der Theorie vorhergesagt, aufgrund der Unterdrückung der Doppelphotoemissionsrate bei geringerer Wechselwirkung, also größerem Abstand. Um aus den Ergebnissen eine quantitative Abschätzung der Verarmungszone zu gewinnen, wurde der Relativimpuls p_{rel} berechnet. Er ist der Abstand der beiden Impulsvektoren in der $p_x p_y$ -Ebene für gleiche z -Impulse. p_{rel} wurde für positive Werte von $p_{x1} - p_{x2}$ positiv gesetzt und negativ im umgekehrten Fall. Die Verteilung für ein Elektron von 5 eV ist in Abbildung 5.16 dargestellt. Die schwarze Kurve wurde aus künstlichen Doppelereignissen erzeugt, die rote Kurve entspricht den gemessenen Daten. Die Verarmungszone ist bei halber Höhe des Maximums beinahe doppelt so breit, wie im Fall der künstlichen Doppelereignisse. Ihre Ursache also nicht die Totzeit des Detektors und man kann daher davon ausgehen, dass hier die wirkliche Verarmungszone gemessen wurde.

Abbildung 5.16: Relativimpuls als Abstand in der $p_x p_y$ -Ebene bei gleichem z -Impuls. Die Photonenenergie liegt bei 25 eV. Eines der beiden Elektronen hat eine kinetische Energie von 5 eV, das andere eine beliebige. Die schwarze Kurve stammt aus künstlichen Doppelereignissen, die rote Kurve aus gemessene Daten, ausgewertet mit der Doppelpulserkennung. Die Größe der Verarmungszone wurde durch die Breite bei halber Höhe bestimmt.



5.4. Augerzerfall

Der Augerzerfall ist in den Spektren gekennzeichnet durch ein Elektron fester Energie, das Photoelektron, und ein zweites, das Augerelektron, welches die im Relaxationsprozess frei werdende Energie erhält. Im hier untersuchten Energiebereich (Photonenenergie < 50 eV) stehen als Innerschalenzustände nur die $5d$ -Niveaus zur Verfügung, so dass Augerelektronen aus dem ca. 12 eV breiten Valenzband kommen müssen. Dies gilt ebenfalls für das Elektron, welches die Innerschalenvakanze füllt und damit wird für die kinetische Energie des Augerelektrons eine breite Verteilung erwartet.

Die Signatur des Augerzerfalls in den Spektren, in denen die kinetische Energie der beiden Elektronen gegeneinander aufgetragen ist, lässt sich deutlich als erhöhte Intensität entlang einer Linie fester Energie erkennen. Dies wurde bereits anhand von Abbildung 5.9 in Abschnitt 5.2 gezeigt. Diese Signatur findet sich ebenso in den entsprechenden Spektren bei höheren Photonenenergien (siehe Abbildung 5.17 für 30 eV und 40 eV). Hier ist die Photonenenergie hoch genug, um den Augerzerfall aus beiden $5d$ -Niveaus zu beobachten, so dass hier zwei Linien vorliegen. Der Abstand der Linien beträgt wie erwartet 2,7 eV.

Die Energieverteilung der Augerelektronen ist in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Ergebnisse der Messung mit Magnetfeld sind in schwarz eingetragen. Das Spektrum entspricht einer Projektion der durch die beiden Linien eingegrenzten Bereiche in Abbildung 5.9 auf die jeweilige Achse. Es wurde hier die Magnetfeldmessung ausgewählt, da sie für die hohen kinetischen Energien die höchste Raumwinkelabdeckung besitzt. Wie im Abschnitt 2.4.1 beschrieben, sollte sich das Energiespektrum des Augerelektrons bei einem breiten Valenzband am besten durch eine Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte beschreiben lassen. Diese Selbstfaltung ist in blau eingezeichnet. Zusätzlich wurde auf diese Verteilung ein zehnprozentiger Untergrund addiert. Der Untergrund wurde aus dem Energiespektrum der Einzelereignisse entnommen. Dies ist legitim, da der zu erwartende Untergrund aus Ereignissen besteht, in denen die beiden Elektronen von zwei Photonen emittiert wurden. Die berechnete Verteilung wurde auf die Höhe des zweiten Peaks normiert.

Winkelverteilung des Augerelektrons

Die Beschreibung des Energiespektrums der Augerelektronen durch eine Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte hat weitreichende Voraussetzungen. In diesem Bild gibt es keinen

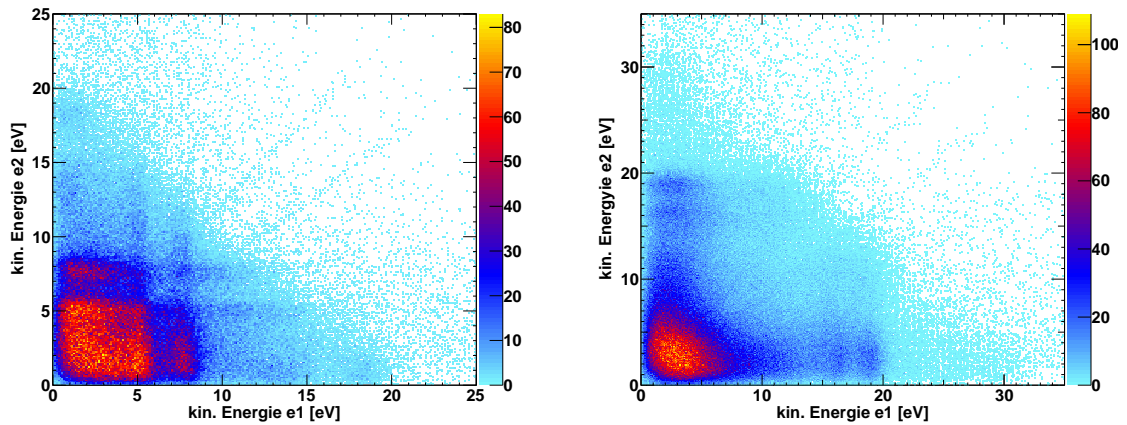


Abbildung 5.17.: Energiekorrelationspektrum für Photonenenergien von 30 eV (links) und 40 eV (rechts). In beiden Spektren sind zwei vertikale bzw. horizontale Linien zu erkennen. Sie liegen bei den erwarteten Energien des Photoelektrons (vergl. Tabelle 5.1) und entsprechen damit der Signatur des Augerzerfalls.

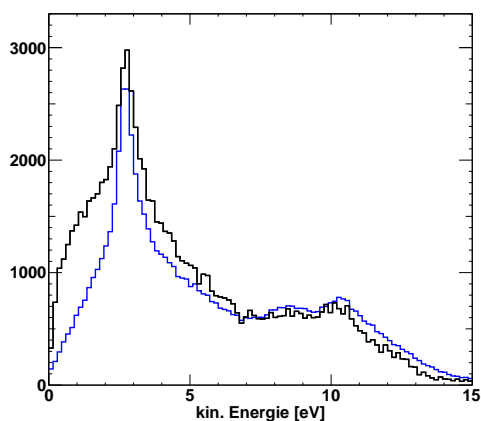
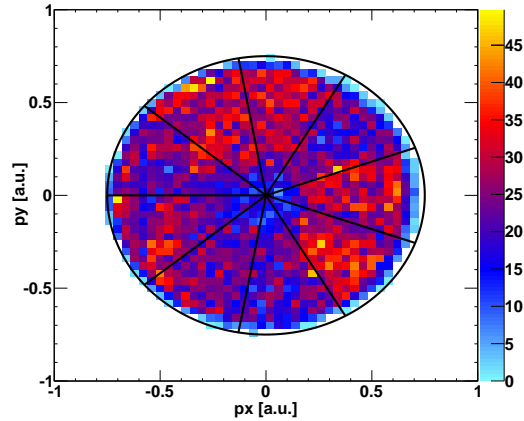


Abbildung 5.18: Energiespektrum des Augerelektrons bei einer Photonenenergie von 25 eV mit Magnetfeld (schwarz) und Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte (blau). Diese wurde darüber hinaus wurde mit der experimentellen Auflösung von 0,5 eV gefaltet und ein zehnpromentiger Untergrund aus Einzelereignissen addiert.

Abbildung 5.19: Parallelimpuls der Photoelektronen aus dem $5d_{3/2}$ -Innerschalenzustand für 30 eV Photonenenergie. Das gleiche Beugungsmuster wie in Abbildung 5.7 findet sich auch in diesen Daten. Dies ist ein Indiz, dass der Augerzerfall unabhängig von der Emission des Photoelektrons abläuft. Alle neun Segmente wurden im folgenden mit der Winkelverteilung des Augerelektrons untersucht (siehe 5.20).



Zusammenhang zwischen Auger- und Photoelektron. Weder die Entstehung des Lochs noch die Emissionsrichtung des Photoelektrons geht in die Beschreibung ein. Die Winkelverteilung des Augerelektrons muss daher unabhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons sein.

Zunächst ist festzustellen, dass die Impulsverteilung der Photoelektronen, für Ereignisse, in den zwei Teilchen detektiert wurden, der Verteilung entspricht, wenn nur eines auf den Detektor traf. Exemplarisch ist hier das Photoelektron aus dem $5d_{3/2}$ -Zustand dargestellt für eine Photonenenergie von 30 eV (Abbildung 5.19). Es zeigt das gleiche Beugungsmuster, welches zuvor bei der einfachen Photoemission beobachtet wurde (vgl. Abbildung 5.7). Dies trifft genauso auf alle anderen Zustände und Photonenenergien zu. Dies deutet wiederum darauf hin, dass beide Prozesse, Photoionisation und Augerzerfall, als getrennt zu betrachten sind.

Um die Winkelverteilung des Augerelektrons hinsichtlich der Emissionsrichtung des Photoelektrons zu untersuchen, wurde das Beugungsbild in Abbildung 5.19 in sechs Bereiche aufgeteilt, entsprechend der Symmetrie der Verteilung. Für jeden dieser Bereiche wurde die Winkelverteilung des Augerelektrons untersucht. Exemplarisch sind zwei dieser Spektren in Abbildung 5.20 gezeigt. Bis auf eine leicht verringerte Zählrate in Richtung des Photoelektrons sind keine signifikanten Strukturen oder Unterschiede zwischen den beiden Spektren zu erkennen. Beide Verteilungen sind isotrop und damit unabhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons. Die verringerte Zählrate kann in diesem Fall mit Totzeiteffekten erklärt werden, denn es wird ja über eine breite Energieverteilung integriert, so dass das Spektrum auch Ereignisse gleicher Energie und Richtung beinhaltet.

Post-Collision-Interaction

Eine viel diskutierte Frage betrifft die Wechselwirkung der Elektronen nach dem Emissionsprozess, die sogenannte *Post-Collision-Interaction* oder kurz *PCI*. Da der Augerzerfall die Elektronen durch ihre kinetische Energie unterscheidbar macht und ihnen eine zeitliche Reihenfolge zuordnet, lassen sich verschiedene Fragestellungen untersuchen. Diese können nach zwei Szenarien unterschieden werden:

1. $E_{pe} > E_{auger}$: Das Photoelektron besitzt eine höhere Energie als das Augerelektron. Dies ist der weniger interessante Fall. Das zuerst emittierte Elektron landet als erstes

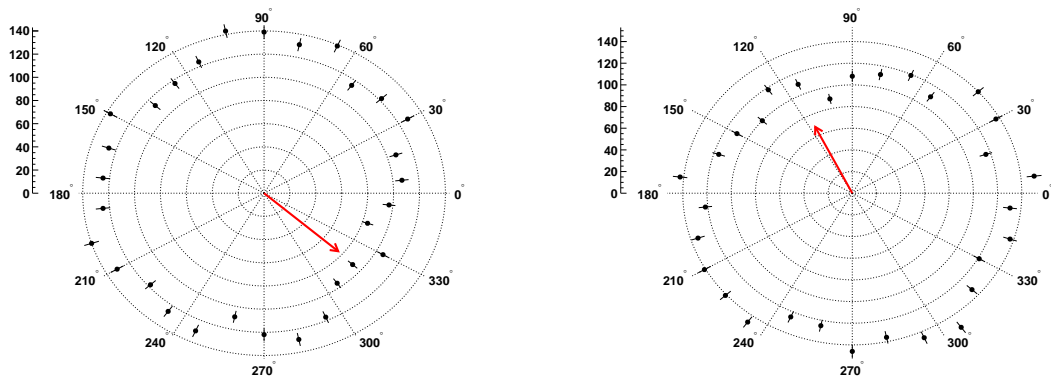


Abbildung 5.20.: Winkelverteilung der Augerelektronen, abhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons (roter Pfeil). Die Bereiche der Photoelektronenrichtung entsprechen den markierten Bereichen in Abbildung 5.19. Exemplarisch sind zwei Richtungen dargestellt, beide zeigen keine explizite Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Emissionsrichtung des Photoelektrons. Lediglich eine leichte Abschattung ist zu erkennen, deren Ursache mit der Totzeit zu erklären ist.

auf dem Detektor. Zum Zeitpunkt der Emission des zweiten Elektrons sollte sich das erste bereits so weit entfernt haben, dass es zwischen beiden keine Wechselwirkung gibt.

2. $E_{pe} < E_{auger}$: Das Photoelektron besitzt eine geringere Energie als das Augerelektron. Es wird also nach dem Emissionsprozess vom Augerelektron überholt. Es kann diesem dabei so nahe kommen, dass sich beide Elektronen direkt abstoßen. Dies müsste sich in der Parallelimpulsverteilung widerspiegeln. Aber auch wenn sich beide nicht nahe genug kommen, um direkt miteinander zu interagieren, sieht das Photoelektron ein verändertes Potential, nachdem es überholt wurde. Anstatt einer positiven Ladung verbleiben derer zwei, von denen eine nun nicht mehr durch das Augerelektron abgeschirmt wird. Dies müsste sich in einer Verringerung der kinetischen Energie widerspiegeln.

Beide letztgenannten Phänomene sind unlängst in einem Gasphasenexperiment direkt beobachtet worden [LRJ⁺09]. Es wurde der Augerzerfall eines $1s$ -Loches von Neon untersucht. Die Elektronenenergien waren hier extrem unterschiedlich, das Augerelektron besaß eine kinetische Energie von 800 eV, das Photoelektron nur etwas mehr als 1 eV. Während die Energieverschiebung des Photoelektrons schon in früheren Experimenten beobachtet wurde, konnte hier erstmalig die Auswirkung auf die Impulsverteilung untersucht werden. Abbildung 5.21 zeigt die beiden wichtigsten Ergebnisse. Die kinetische Energie des Photoelektrons liegt beinahe ein halbes Elektronenvolt niedriger als im Fall, in welchem kein Augerzerfall stattfindet (links). Betrachtet man die Impulsverteilung des Photoelektrons für den Fall, dass das Augerelektron das Molekül in eine bestimmte Richtung verlässt (rechts), so findet man in derselben Richtung weniger Intensität. Dies widerspricht dem Bild eines einfachen Stoßes. In diesem Fall, müsste die Intensität an einer anderen Stelle erhöht sein, was durch eine Monte-Carlo-Simulation bestätigt wurde. Stattdessen scheinen an der Stelle Elektronen zu fehlen. Erst eine vollständig quantenmechanische Rechnung liefert übereinstimmende Ergebnisse. Sie zeigt, dass die Streuung von zwei Elektronen sehr unterschiedlicher Energien, zu einer fehlenden

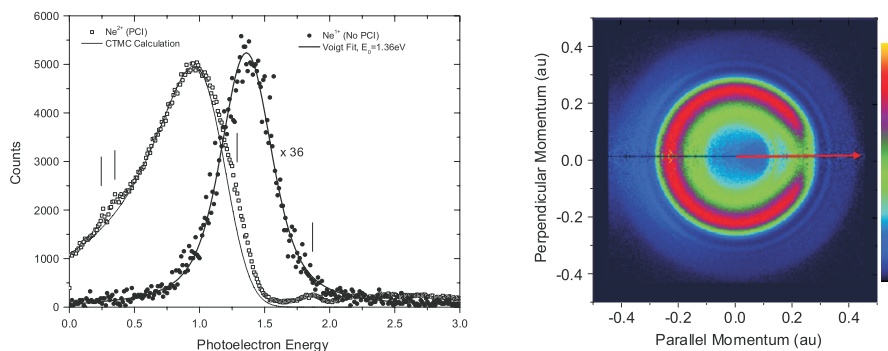


Abbildung 5.21.: Links: Kinetische Energie der $1s$ -Photoelektronen von Neon bei einer Photonenenergie von $\gamma = 872,96$ eV. Die beiden Kurven unterscheiden sich hinsichtlich des zurückbleibenden Ions. Geschlossene Kreise stammen von Ne^+ , offene von Ne^{2+} . Die Energieverschiebung ist auf PCI zurückzuführen. Rechts: Impulsverteilung der Photoelektronen, unter Berücksichtigung der Emissionsrichtung des Augerelektrons (roter Pfeil). Anstatt der erwarteten Verschiebung der Intensität aufgrund von Stößen zwischen den Elektronen, ist eine Abschwächung zu sehen. Entnommen aus [LRJ⁺09].

Intensität führen kann [RJS⁺].

An einem Festkörper ist die Untersuchung dieses Phänomens ein wenig komplizierter, da es sich nicht um ein gleichermaßen vollständiges Experiment handelt. Der Ladungszustand des zurückbleibenden Festkörpers liegt nicht in der gleichen Weise fest und kann auch nicht direkt untersucht werden. Es ist auch die Frage, ob der Effekt überhaupt in dieser Form auftreten kann, denn die zurückbleibenden Ladungen werden innerhalb kürzester Zeit abgeschirmt, wenn sie sich im Valenzband befinden.

Zusätzlich unterscheiden sich die Experimente in einem Aspekt wesentlich. Im vorliegenden Fall liegen die Energien der Elektronen nicht so stark auseinander. Man kann daher nicht davon ausgehen, dass das Augerelektron das Photoelektron direkt nach seiner Emission überholt, auch wenn der Augerzerfall sehr schnell stattfindet. Trotzdem erscheint in den Spektren eine Änderung der Photoelektronenenergie abhängig von der Augerelektronenenergie. Sie kann in der Vergrößerung des Energiekorrelationsspektrums als Knick der Photoelektronenlinie direkt beobachtet werden (Abbildung 5.22 links). Diese Energieverschiebung lässt sich unabhängig von Photonenenergie und Spektrometereinstellungen beobachten. In Abbildung 5.23 sind zwei Fälle, 25 eV und 30 eV Photonenenergie miteinander verglichen. Dazu wurde der Peak im Energiespektrum angefitet und dessen Position als kinetische Energie für das Photoelektron angenommen. Aufgrund der geringen Statistik und der Überlagerung verschiedener Peaks (siehe Abbildung 5.22 rechts), ist der Fit sehr fehlerbehaftet. Der Fehler wurde aus der Änderung der Position durch mehrfaches Fitten über verschieden große Bereiche bestimmt.

Wie in der Gasphase lassen sich die Impulse der Photoelektronen in Abhängigkeit der Emissionsrichtung des Augerelektrons betrachten. Da die Impulse des Photoelektrons auf einer Kugel liegen, wurde für die zweidimensionale Darstellung ein Schnitt durch diese Kugel gemacht. In der p_y -Richtung sind nur Impulse zugelassen, welche vom Betrag her kleiner als 0,1 a.u. sind. Sie liegen also auf einem Ring (Abbildung 5.24). Wieder wurden die beiden Fälle untersucht, in denen das Augerelektron schneller (links) oder langsamer (rechts) als

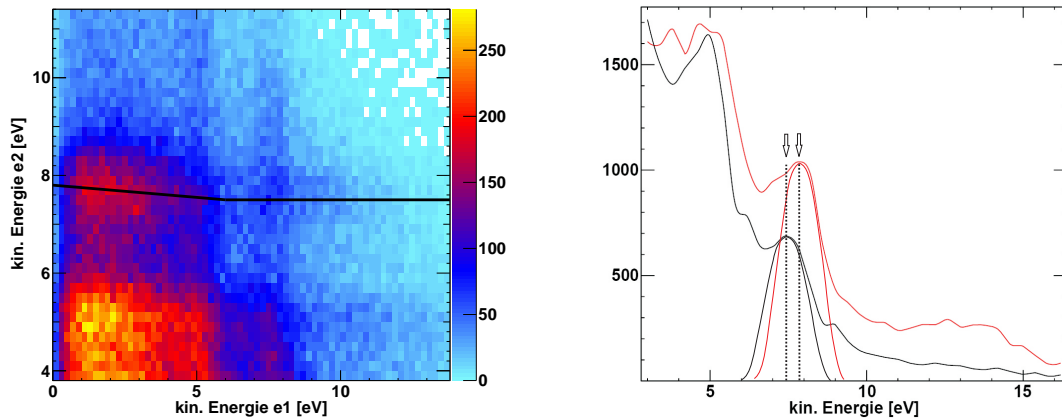


Abbildung 5.22.: Links: Vergrößerung des Energiekorrelationsspektrum für $\gamma = 30$ eV. Zur Untersuchung der Energieverschiebung wurden 1 eV breite Bereiche auf die y-Achse projiziert (rechts). Dabei zeigt die schwarze Kurve die Energieverteilung bei hohen, die rote Kurve bei niedrigen Augerelektronenenergien. Beide Peaks wurden mit einer Gaussverteilung gefittet, deren Maximum ihre Position bestimmt. Die Verschiebung des Photoelektrons ist in beiden Spektren deutlich zu erkennen, markiert durch die abknickende Linie links und die beiden Pfeile rechts.

das Photoelektron ist. Es wurden die Ergebnisse der Messung mit 25 eV Photonenenergie verwendet, die für diese Untersuchung aus den folgenden Gründen besser geeignet sind.

Wie sich an der Energieverteilung der Augerelektronen sehen lässt, gibt es nur wenige Ereignisse, die eine höhere kinetische Energie als 5 eV besitzen. Diese liegen zudem über den gesamten Impulsraum verteilt, entsprechend wenige senkrecht zur Oberfläche, so dass hier nur wenig Statistik vorliegt. Auch um Detektoreffekte gering zu halten, ist es günstig, wenn die Energien der Elektronen weit auseinander liegen. Dies ist aufgrund der niedrigen Photoelektronenenergie bei der 25 eV-Messung gut erfüllt. Um diese gänzlich auszuschließen, dass es sich um einen Effekt des Detektors handelt, wurden die Ergebnisse mit künstlichen Doppelereignissen und den Ergebnissen der Magnetfeldmessung verglichen.

Die Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit denen der Gasphase. Ist das Augerelektron langsamer, kommt es dem Photoelektron niemals so nahe, um mit ihm in Wechselwirkung zu treten. Überholt es dieses jedoch, so ist entlang seiner Emissionsrichtung die Intensität verringert. Am Rand der Verarmungszone ist keine Intensitätserhöhung erkennbar. Die Photoelektronen werden also nicht zu anderen Impulsen abgelenkt, sondern meiden in diesem Fall die Richtung der Augerelektronen. Dieser Effekt tritt nicht durch ein Totzeitloch des Detektors auf, er ist in den Spektren mit Magnetfeld ebenso vorhanden. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das Korrelationsloch in diesem Bereich durchaus eine Rolle spielen kann.

Die Energieverschiebung ist dennoch überraschend. In der Gasphase ist die Ursache der Verschiebung das veränderte Potential, welches auf das Photoelektron wirkt, nachdem es vom Augerelektron überholt wurde. Notwendig dafür sind die beiden, an den Atomrümpfen verbleibenden, positiven Löcher. Im Festkörper befinden sich die Löcher aber im Leitungsband und können von den umgebenden Elektronen in kürzester Zeit abgeschirmt werden. Das Augerelektron müsste also das Photoelektron überholt haben, bevor seine zurückbleibende

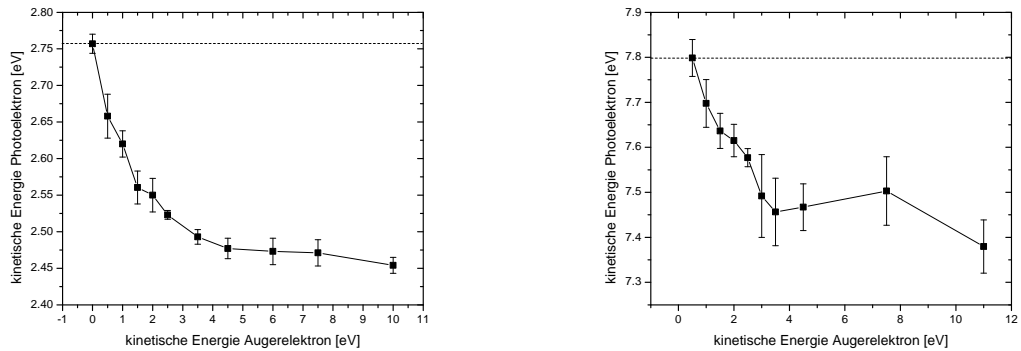


Abbildung 5.23.: Vergleich des Energieshifts bei 25 eV (links) und 30 eV (rechts). Der Nullpunkt bezeichnet die kinetische Energie für den Fall, dass kein Augerzerfall stattfindet. Beide Spektren wurden durch einen Fit an den Photoelektronenpeak für einen 1 eV breiten Bereich der Augerelektronenenergie erstellt. Der Fehler wurde durch mehrfaches Fitten abgeschätzt.

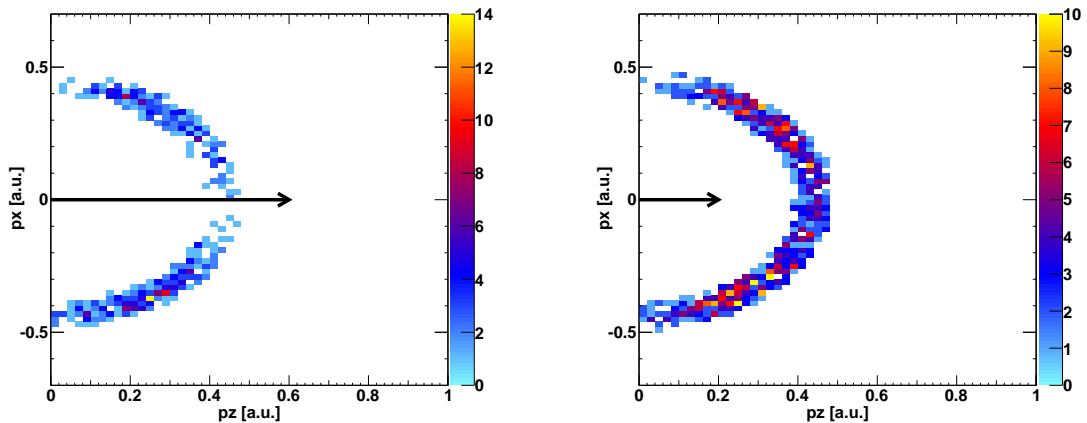


Abbildung 5.24.: Vergleich der Impulse der Photoelektronen, für den Fall eines schnellen ($p_z > 0,6$ a.u., links) und eines langsamen Augerelektrons ($p_z < 0,2$ a.u., rechts). In beiden Spektren wurde das Augerelektron mit einem senkrechten Startimpuls ausgewählt, symbolisiert durch den schwarzen Pfeil. Der Betrag des y -Impulses des Photoelektrons wurde auf 0,1 a.u. beschränkt.

Ladung abgeschirmt wurde. Die Dauer des Augerzerfall liegt aber deutlich über der Zeit, welche die Elektronen zur Abschirmung der verbleibenden Ladung benötigen. Der Augerzerfall findet nach ungefähr 20 a.u. statt [UHM⁺09], was einer Zeit von etwa 0,5 fs entspricht, die vollständige Abschirmung dauert nur etwa 0,1 fs [BSPnE04]. In dieser kurzen Zeit kann das Augerelektron das Photoelektron nur überholen, wenn beide extrem unterschiedliche Energien besitzen, ein Fall der hier nicht vorliegt.

5.5. Cooperpaaremission

Es soll nun die Frage behandelt werden, wie sich Cooperpaare in den Doppelphotoemissionspektren erkennen lassen. Dies wurde in Abschnitt 2.4.3 theoretisch beantwortet und soll nun in den aufgenommenen Spektren untersucht werden. Zwar ist der supraleitende Zustand grundsätzlich auch in den Spektren der gewöhnlichen Photoemission erkennbar, aber gerade im Fall der gewöhnlichen Supraleiter ist dieser Effekte äußerst schwer zu messen. Die Größe der Energieverschiebung liegt bei wenigen Millielektronenvolt (z.B. 3 meV für Blei), was weit über den Möglichkeiten dieses Spektrometers liegt.

Dies gilt nicht für die Impulsmessung. Aufgrund der großen Anzahl der möglichen Spektren sind einige Vorüberlegungen sinnvoll. Bekanntlich muss für Cooperpaare der Gesamtimpuls gerade entgegengesetzt und gleich groß sein. Eine geometrische Betrachtung (Abbildung 5.25) illustriert die erwartete Signatur in den Parallelimpulsen. Die Annahmen der theoretischen Berechnung implizieren, dass die emittierten Elektronen außerhalb des Festkörpers mit gleicher Energien und gleichem Impulsvektor gemessen werden. Dies folgt aus der Annahme, dass der Impuls parallel zur Oberfläche erhalten bleibt, was sich wiederum aus den Regeln der gewöhnlichen Photoemission ergibt. Es ist kein Grund ersichtlich, warum dies im Falle der Doppelphotoemission anders sein sollte.

Bei gleicher kinetischer Energie läge somit auch der senkrechte Impuls und damit der Gesamtimpuls fest. Diese Situation wird in Abbildung 5.25 dargestellt durch Elektronen, welche auf der Impulskugel am Äquator liegen. Sie besitzen im Vakuum Impulse gleicher Länge und liegen sich in der Projektion auf die Oberfläche genau entgegen (blaue Pfeile). Ab einer bestimmten Photonenenergie, abhängig von der Fermienergie, würden sie mit Parallelimpulsen entsprechend dem Fermiimpuls emittiert werden. Höhere Photonenenergien würden den Winkel zwischen ihnen verringern.

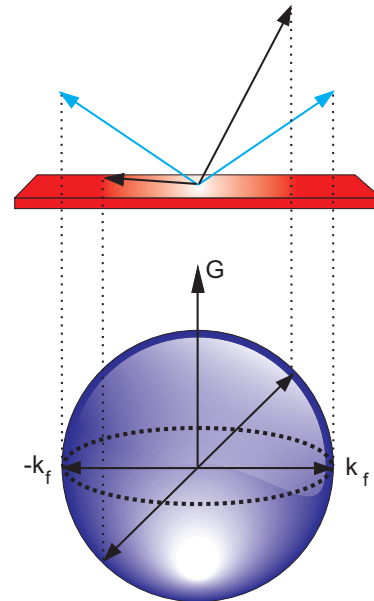
Das beschriebene Bild enthält die Annahme, dass beide Elektronen auch im Vakuum die gleiche Energie besitzen. Dies ist zwar naheliegend, denn schließlich befinden sie sich im Festkörper im gleichen Energieniveau, aber in einer Betrachtung im Impulsraum nicht notwendig. Denn nimmt das Paar den Gesamtimpuls gemeinsam auf, so wie es die theoretischen Berechnungen nahelegen, dann ist der Schwerpunktsimpuls zu betrachten. Für das einzelne Elektron bedeutet dies, dass nach der Emission ins Vakuum auf jedes jeweils die Hälfte des Impulses übertragen wurde. In diesem Bild ist jede andere Emissionsgeometrie ebenso denkbar (wie z.B. schwarze Pfeile in Abbildung 5.25). Für die Energieerhaltung muss lediglich die Bedingung

$$E_{kin,e1} + E_{kin,e2} = h\nu - 2 \cdot \Phi \quad (5.4)$$

erfüllt sein. Die Parallelimpulse lägen dann in einem Intervall zwischen Null und dem Maximalwert, der identisch mit dem speziellen zuvor beschriebenen Fall ist.

Unabhängig davon, ob die Elektronen zwingend dieselbe kinetische Energie besitzen oder

Abbildung 5.25: Geometrische Betrachtung der Cooperpaaremission. Die Anfangszustände liegen auf der Fermikugel mit entgegengesetztem Impuls. Für die Emission nehmen sie den Impuls aus dem Kristall (G) auf. Müssen die Elektronen im Vakuum die gleiche Energie besitzen, dann ist aufgrund der Parallelimpulserhaltung beim Durchgang durch die Oberfläche der senkrechte Impuls ebenfalls festgelegt. Dieser kann beim Austritt aus dem Festkörper nur gleich sein, wenn beide Elektronen auf einem Äquator parallel zur Oberfläche liegen (blaue Pfeile). Gilt aber die Energieerhaltung für das Paar, so ist die Emission von der gesamten Kugeloberfläche möglich. Die Elektronen besitzen dann im Vakuum unterschiedliche Impulsvektoren (schwarze Pfeile). Nur der Parallelimpuls wäre nach wie vor gleich groß in entgegengesetzter Richtung.



sie die Summenenergie unter sich beliebig aufteilen, spiegelt sich der entgegengesetzte Impuls im Festkörper in entgegengesetzten Parallelimpulsen auf dem Detektor wider. Obwohl der Fall beliebiger Energie den ersten Fall beinhaltet, lohnt es sich in der Untersuchung beide zu unterscheiden, denn aufgrund der niedrigen Zählrate im relevanten Bereich wäre eine Identifizierung sonst nicht möglich.

Für beide Fälle gilt, dass es nicht auszuschließen ist, dass Elektronen mit den genannten Eigenschaften auch im nicht-supraleitenden Zustand vorkommen. Daher sind im folgenden nur die Unterschiede in den Spektren unterhalb und oberhalb der Sprungtemperatur T_C von Interesse. Um andere Effekte auszuschließen, die durch große Temperaturunterschiede induziert sein könnten, wurden alle Spektren bei 10 K und bei 5 K aufgenommen. Die theoretische Vorhersage bezüglich der Summenenergie der beiden Elektronen sagt einen Anstieg der Intensität an der Doppelfermikante voraus. Auch wenn an dieser Stelle die Anzahl der korrelierten Elektronen zwei Größenordnungen oberhalb der nicht-korrelierten Elektronen liegen soll, ist die Gesamtzahl der zu erwartenden Cooperpaare im Verhältnis zu allen aufgenommenen Elektronenpaaren sehr gering. Dies liegt an der äußerst geringen Breite des Peaks (in Abbildung 2.18. Mit der in diesem Experiment vorhandenen Energieauflösung ist sein Nachweis nicht möglich.

Für die Untersuchung der Energieänderung wird das bekannte Energiespektrum (z.B. in Abbildung 5.9) herangezogen. Dort soll der Unterschied zwischen Messungen oberhalb ($H1$) und unterhalb ($H2$) der Sprungtemperatur betrachtet werden. Dazu werden sogenannte gewichtete Differenzen verwendet. Es wird jeder Wert V eines Punkts des Spektrums durch

$$V = \frac{V_{H2} - V_{H1}}{V_{H1} + V_{H2}} \quad (5.5)$$

berechnet. Das hat gegenüber der einfachen Differenz den Vorteil, dass in Spektren, in denen große Unterschiede in verschiedenen Bereichen bestehen, statistische Schwankungen um die Null mit der Anzahl der Ereignisse gewichtet werden. Dadurch sind relative Unterschiede auch in Spektren mit großen Intensitätsschwankungen noch erkennbar. Dennoch unterliegt gerade

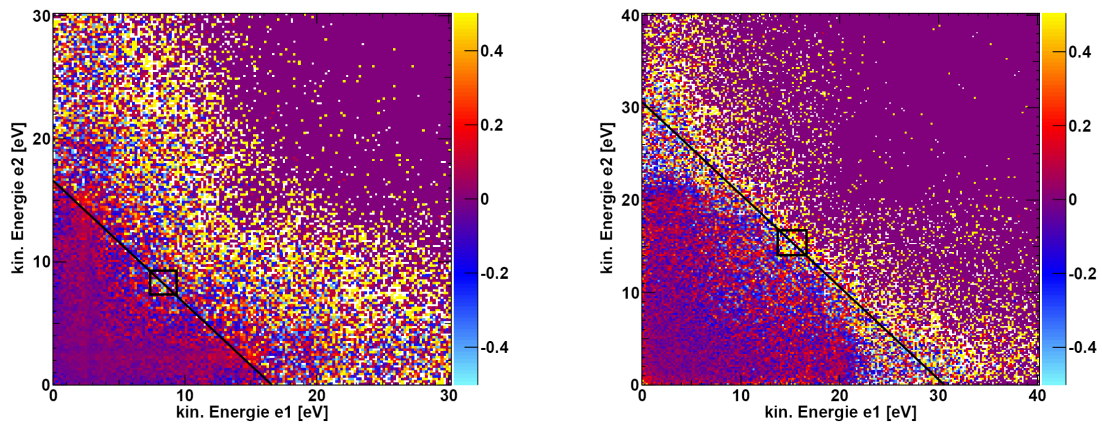


Abbildung 5.26.: Gewichtete Differenz der Energiespektren für Photonenenergien von 25 eV (links) und 40 eV (rechts). Der für die Cooperpaaremission interessante Bereich wurde mit einer Box markiert. Entlang der Doppelfermikante nimmt die Intensität stark ab, so dass an dieser Stelle große Schwankungen auftreten.

der hier interessante Messbereich aufgrund der geringen Statistik starken Intensitätsschwankungen. Die Ergebnisse für die zwei verschiedenen Photonenenergien, 25 eV und 40 eV, sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Beide Spektren zeigen, dass es keine signifikanten Unterschiede der Messung oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur in allen Bereichen der Spektren gibt. Der für die Cooperpaaremission interessante Bereich des speziellen Falls gleicher Energien wurde mit einer schwarzen Box markiert. An dieser Stelle ist die statistische Schwankung wie erwartet hoch, so dass es hier nicht möglich ist, von einem signifikanten Unterschied zu sprechen, obwohl die Unterschiede zwischen einzelnen Einträgen bis zu 50 % betragen.

Für die markierten Bereiche soll im folgenden die relative Impulsverteilung betrachtet werden, schließlich spielt für diese die Energieauflösung eine geringere Rolle. Es ist zu beachten, dass in beiden Messungen, 25 eV und 40 eV, an der interessanten Stelle nur sehr wenige Ereignisse liegen, im Fall der 25 eV-Messung 420 Datenpunkte von 550.000 Gesamtdoppelereignissen, im Fall der 40 eV-Messung sogar nur etwa 100. Daher wurde bezüglich des Emissionswinkels keine Auswahl getroffen, sondern analog zu den vorherigen Verteilungen eines der Elektronen auf die positive x' -Achse gedreht und das zweite Elektron relativ zum ersten im Spektrum dargestellt. Die Zuordnung welches der beiden Elektronen als das erste bezeichnet wird, muss zufällig getroffen werden. Ein entgegengesetzt gerichteter Parallelimpuls läge auf der negativen x' -Achse. Zwar dürften sich durch die Integration über ein großes Energieintervall (2×2 eV für 25 eV, bzw. 3×3 eV für 40 eV) viele Untergrundereignisse im Spektrum befinden, aber durch die Signatur der Cooperpaare in den Impulsen sollten die echten Ereignisse dennoch deutlich hervortreten.

Die Abbildungen 5.27 und 5.28 zeigen die Parallelimpulse der Elektronen mit gleicher Energie in den genannten Energieintervallen um die Fermikante. Aufgrund der längeren Messzeit liegen im Spektrum der 25 eV Messung deutlich mehr Ereignisse (Abbildung 5.27). Allerdings zeigt der Vergleich von unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der Sprungtemperatur keine signifikanten Unterschiede. Dies gilt ebenso für die Messung mit 40 eV (Abbildung 5.28). Es sei aber an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dies nicht alleine ein Effekt fehlender Statis-

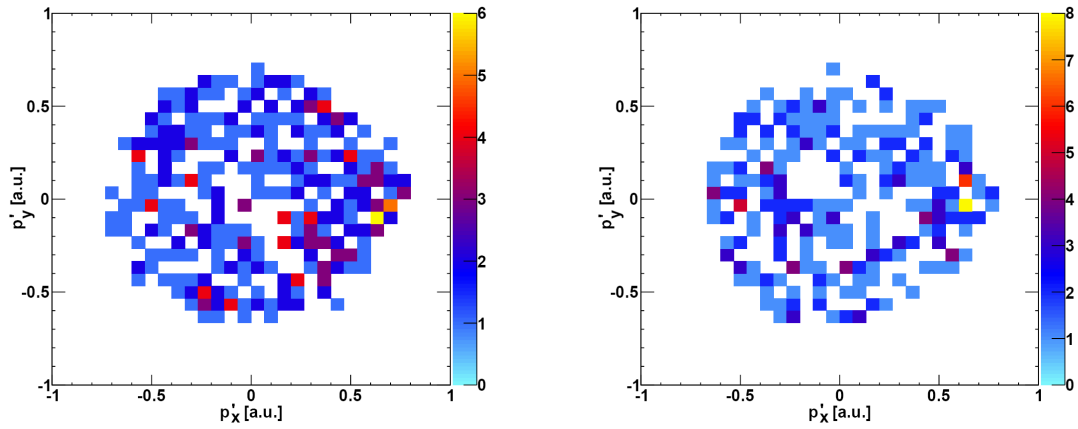


Abbildung 5.27.: Parallelimpuls des zweiten Elektrons im gedrehten Koordinatensystem in der Nähe der Doppelfermikante (rechteckiger Bereich in Abbildung 5.26) für eine Messung mit 25 eV Photonen. Links befindet sich die Verteilung der supraleitenden Phase, rechts die Verteilung der normaleitenden. Das Energiefenster beträgt 2×2 eV.

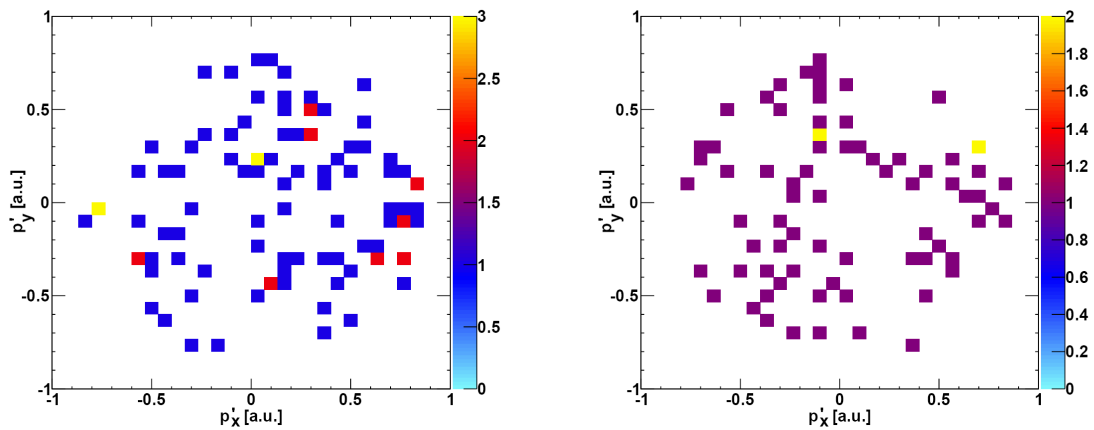


Abbildung 5.28.: Parallelimpulse der Elektronen gleicher Energie in der Nähe der Doppelfermikante für eine Messung mit 40 eV Photonen. Links befindet sich die Verteilung der supraleitenden Phase, rechts die Verteilung der normaleitenden. Das Energiefenster beträgt hier 3×3 eV.

tik ist. Vielmehr scheint der Wirkungsquerschnitt für Doppelphotoemission an dieser Stelle im Phasenraum für Blei grundsätzlich sehr gering zu sein, ganz im Gegensatz zu Kupfer (vgl. Abbildung 5.10 rechts). Die Frage, ob die Cooperpaaremission davon abhängt, kann hier nicht beantwortet werden. Der Wirkungsquerschnitt liegt nach der theoretischen Berechnungen zwei Größenordnungen darüber, allerdings für ein sehr kleines Energieintervall (< 5 meV). Diese Auflösung liegt hier bei weitem nicht vor und so ist der Vergleich mit der Theorie hier nicht möglich. Dies lässt sich anhand einer Abschätzung verdeutlichen, die ausführlich in der Arbeit von Stefan Voss dokumentiert ist [Vos11]. Darin wird angenommen, dass sich die Verteilung, welche den Anteil der unkorrelierten Elektronen beschreibt, linear zu höheren Bindungsenergien fortsetzt. Mit dieser Annahme lässt sich das Verhältnis von korrelierten zu unkorrelierten Elektronen in einem Energieintervall berechnen, welches eine mit dem Experiment vergleichbare Größe besitzt. Die Anzahl der Ereignisse in diesem Energiefenster ist in der Messung so gering, dass sich darunter nur weniger als fünf Cooperpaare befinden dürften. An diesem Resultat ändert auch die neue Pulsfitroutine wenig.

Für den allgemeineren Fall beliebiger Energien bietet sich eine andere Form der Darstellung an. In Abbildung 5.29 findet sich auf der Abszisse der Summenimpuls in der Detektorebene und auf der Ordinate die Summenenergie. Die horizontalen Linien markieren den Bereich um die Doppelfermikante, die vertikalen den Bereich, in dem der Summenimpuls gleich Null ist, wie es für die emittierten Cooperpaare erwartet wird. Obwohl der Datenpunkt im Schnittpunkt der beiden Bereiche eine deutliche Veränderung zeigt, verhindern die statistischen Schwankungen der einzelnen Punkte, dass ein Nachweis des Prozesses geführt werden kann. Dies lässt sich anhand der Projektionen auf die jeweilige Achse in Abbildung 5.30 zeigen. Dort ist auf der linken Seite die gewichtete Differenz des Summenimpulses in einem 1 eV großen Bereich um die Fermikante dargestellt. Zwar liegt der Datenpunkt des geringsten Summenimpulses erkennbar über den übrigen Punkten, was auf eine erhöhte Emission von Elektronen mit der erwarteten Signatur im supraleitenden Zustand hindeuten würde, aber innerhalb der Fehlerbalken ist der Effekt nicht signifikant. Eine geringe Abweichung ist auf der rechten Seite der Abbildung erkennbar, wo die gewichtete Differenz der Summenenergie für einen Summenimpuls kleiner 0, 1 a.u. gezeigt ist. Dort liegen Datenpunkte unterhalb der Doppelfermikante, welche durch eine blaue Linie markiert ist. Diese Absenkung lässt sich dadurch erklären, dass bei den Einzelereignissen in diesem Bereich ein geringer Unterschied zwischen den Messungen unterhalb und oberhalb der Sprungtemperatur vorliegt. Dieser Unterschied lässt sich auf eine geringfügig verschiedene Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten zurückführen. Vergleicht man die Messungen zu sehr unterschiedlichen Zeitpunkten, an denen der Unterschied in den Einzelereignissen größer ist, so erhöht sich auch dieser Effekt. Der relevante Punkt an der Fermikante wird davon weniger beeinflusst und liegt in der Messung entsprechend innerhalb der Fehlerbalken um die Null.

Abbildung 5.29: Summenenergie der beiden Elektronen gegen ihren Summenimpuls in der Detektorebene für eine Photonenenergie von 25 eV. Die Linien markieren die beiden für die Identifizierung der Cooperpaare relevanten Bereiche, deren Projektion in Abbildung 5.30 dargestellt ist.

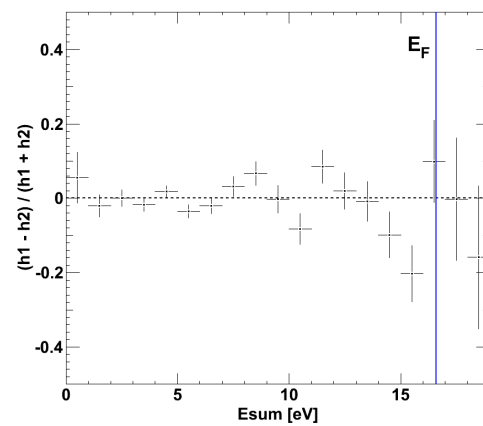
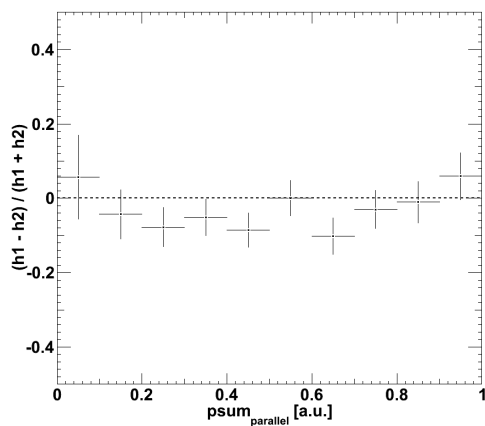
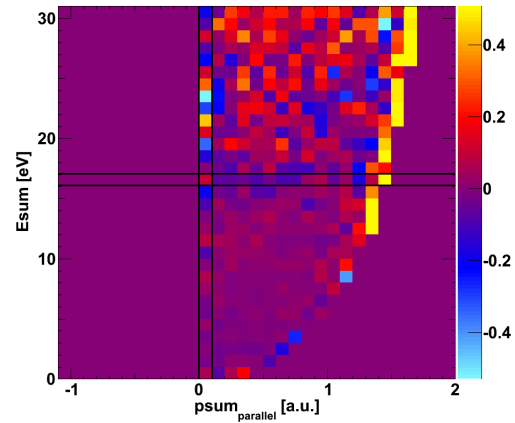


Abbildung 5.30.: Projektion der beiden in Abbildung 5.29 markierten Bereiche. Links: Summenimpuls der beiden Elektronen in einem Energiebereich von 1 eV um die Doppelfermikante. Der Datenpunkt kleinster Summenenergie zeigt die für Cooperpaare erwartete Erhöhung, welche aber aufgrund der geringen Statistik nicht signifikant ist. Rechts: Summenenergie der Elektronen, wenn ihr Summenimpuls kleiner als 0,1 a.u. ist. Der Datenpunkt an der Fermikante liegt ebenso innerhalb der Null. Hier auftretende Schwankungen sind mit Adsorbatbedeckung der Oberfläche zu erklären.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die erstmalige Untersuchung der Doppelphotoemission von supraleitenden Materialien eine neue Messapparatur aufgebaut. Mit ihr lassen sich auf eine neue Weise Korrelationseffekte zwischen zwei Elektronen untersuchen, denn beide werden für jedes Reaktionsereignis mit ihrem vollständigen Impulsvektor aufgezeichnet. Die Apparatur kann daher für einen direkten Nachweis der Cooperpaarung in Supraleitern verwendet werden. Dazu wurden ein speziell für diesen Zweck angepasstes Spektrometer, Vakuumsystem und Probenhalter konstruiert. Ein mehrfach verbessertes Vakuumsystem sorgte dafür, dass eine Bleioberfläche über einen Zeitraum von mindestens 15 Stunden nach einer Reinigung gemessen werden konnte. Das Spektrometer erlaubte die koinzidente Messung von Elektronen über einen großen Raumwinkelbereich mit ausschließlich elektrischen Feldern. Dadurch war es auch im supraleitenden Zustand möglich, die Trajektorien der Elektronen zu berechnen. Die Energieauflösung für jedes Elektron lag zwischen $1/30$ und $1/50$, je nach untersuchtem Emissionswinkel. Ein eigens entwickelter Probenhalter erlaubte es, eine nur von einer Seite thermisch abgeschirmte Probe auf eine Temperatur von 4,5 K zu kühlen. Die Experimente wurden an einer Beamline des Berliner Synchrotrons BESSY durchgeführt.

Von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der Daten ist die Qualität der Pulserkennungsroutine. Sie bestimmt die Totzeit der Messapparatur, das heisst wie nahe zwei Elektronen zeitlich und räumlich beieinander liegen dürfen, um noch detektiert zu werden. Sie beeinflusst somit die Beobachtung erheblich. In den als digitalisierte Pulse aufgenommen Rohdaten besteht die Schwierigkeit darin, zwei übereinander liegende Signale als solche zu erkennen und die richtige Zeit beider Signale zu bestimmen. Dies wurde erheblich verbessert, indem ein in Vorarbeiten [Fou08] simulierter Doppelpulsalgorithmus modifiziert und erstmalig verwendet wurde. In der Folge konnte die Totzeit deutlich verringert und daher bis zu 20% mehr Doppelereignisse gefunden werden. Darüber hinaus ließen sich Fehler bei der Zeiterkennung nahe aufeinander folgender Pulse korrigieren. Ein in diesem Zusammenhang entwickeltes Programm erzeugte durch die Addition von gemessenen Einzelpulsen künstliche Doppelereignisse mit beliebiger Abstandsverteilung und erlaubte so erstmals eine exakte Simulation der Detektortotzeit mit verschiedenen Pulserkennungsalgorithmen.

Neben den Koinzidenzereignissen wurden auch die Ergebnisse der gewöhnlichen Photoemission untersucht und mit Bandstrukturrechnungen verglichen. Aufgrund der Messmethode wurde keine Vorauswahl bezüglich des Emissionswinkels oder der kinetischen Energie getroffen. Die Ergebnisse der Fermiflächen stimmen innerhalb der erreichten Auflösung mit den theoretischen Vorhersagen überein. Ebenso konnten die Strukturen in den Parallelimpulsspektren der Elektronen, die aus lokalisierten Energieniveaus emittiert wurden, mit der Interferenz der ausgehenden Wellenfunktionen erklärt werden. Eine Simulation dieses Effekts lieferte trotz der vergleichsweise sehr niedrigen Elektronenenergien eine gute Übereinstimmung der wesentlichen Merkmale.

Es wurden Doppelphotoemissionspektren von Blei bei verschiedenen Photonenenergien im Bereich von 21,22 eV bis 40 eV aufgenommen. Dabei konnten verschiedene Emissionskanäle

identifiziert werden. Das Korrelationsloch ist ein sehr grundlegender Effekt, der aufgrund der Coulombabstoßung und des Pauli-Prinzips auftritt und daher bei allen Metallen vorkommt. Betrachtet man das Korrelationsloch im Impulsraum, so führt es dazu, dass zwei gleichzeitig emittierte Elektronen keine ähnlichen Impulsvektoren besitzen dürfen. Durch die verbesserten Pulserkennungsalgorithmen war es möglich, das Korrelationsloch zu untersuchen und über einen weiten Energiebereich zu vermessen. Es zeigte sich wie erwartet als Verarmungszone in der Impulsverteilung eines Elektrons um den Impuls eines zweiten. Ein solcher Effekt ist mit einem einzelnen Detektor sehr schwer zu messen, da die Totzeit die gleiche Auswirkung auf die Spektren hat. Durch eine Simulation konnte ihr Einfluss in jedem Spektrum herausgefunden und so beide Effekte voneinander getrennt werden. Sie stehen damit für einen Vergleich mit einer noch zu entwickelnden theoretischen Vorhersage zur Verfügung.

Aufgrund der bei Blei sehr nahe an der Fermikante liegenden, lokalisierten Energieniveaus konnte der Augerzerfall aus dem Valenzband identifiziert und untersucht werden. Korrelationseffekte zwischen den beiden Elektronen spielten aufgrund des sehr breiten Valenzbandes wie erwartet eine untergeordnete Rolle. Dies ließ sich nachweisen, indem die Energieverteilung durch eine Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte beschrieben wurde und die Winkelverteilung der Augerelektronen keine Beeinflussung durch die Emissionsrichtung der Photoelektronen zeigte. Beide Beobachtungen deuten auf einen vollständig unabhängigen Emissionsprozess der beiden Elektronen hin. Überraschenderweise zeigte sich aber eine Energieverschiebung des Photoelektrons, abhängig von der kinetischen Energie des Augerelektrons. Dieser in der Gasphase als Post-Collision-Interaction bekannte Effekt sollte aufgrund der schnellen Abschirmung der im Festkörper zurückbleibenden Löcher nicht auftauchen. Die Ursache für die Energieverschiebung ist noch unbekannt.

Für die Identifizierung der Emission von Cooperpaaren wurden Messungen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur bei verschiedenen Photonenenergien zwischen 20 eV und 40 eV durchgeführt. Verschiedene Spektren wurde nach der Signatur des Prozesses untersucht. Aufgrund der geringen Statistik konnte er nicht identifiziert werden. Demnach konnte auch die theoretische Vorhersage nicht widerlegt werden. Da dieses Experiment aus technischer Sicht äußerst herausfordernd ist, war die Untersuchung von Blei, als einfach zu präparierendes Material mit hoher Sprungtemperatur, naheliegend. Es stellte sich jedoch durch die Auswertung heraus, dass es im Hinblick auf die untersuchte Fragestellung einen wesentlichen Nachteil besitzt. Die Hauptintensität befindet sich im Gegensatz zu Kupfer für alle hier verwendeten Photonenenergien bei niedrigen Elektronenenergien, so dass nur wenige Ereignisse in dem für die Cooperpaaremission interessanten Energiefenster liegen. Zudem setzt schon bei Photonenenergien höher als 22 eV der Augerzerfall ein und liefert dann den Hauptbeitrag der Doppelphotoemission.

Für die weitere Untersuchung der Cooperpaare folgt aus den Erkenntnissen dieses Experiments, dass eine bessere Energieauflösung des Spektrometers notwendig ist. Der Vorteil, einen großen Energiebereich vermessen zu können, ist für diesen speziellen Fall vernachlässigbar. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass die Cooperpaarelektronen - sofern sie gemeinsam den Festkörper verlassen - durch ihrem Austritt den Energiezustand verändern. Weder die Theorie der Photoemission, noch die der Doppelphotoemission liefert dafür einen Hinweis. Daher empfiehlt es sich, die Energieauflösung zu verbessern und auf einen Teil des Energiespektrums zu verzichten. Dies würde das Verhältnis der korrelierten zu unkorrelierten Elektronen wesentlich verbessern. Als Folge könnte die Intensität des eingestrahnten Lichts erhöht werden, um ausreichend viele Ereignisse im zu beobachtenden Energiefenster zu erhalten. Erst dann wäre

ein quantitativer Vergleich von Experiment und Theorie möglich.

Die hier verwendete Messtechnik lässt sich darüber hinaus vielfältig einsetzen. Die Tatsache, dass keine Vorauswahl der Ereignisse getroffen wird, macht eine Untersuchung von Korrelationseffekten ohne genaue Kenntnis der Signatur möglich. Das Spektrometer ist aufgrund der hohen Raumwinkelakzeptanz insbesondere für die Messung von Winkelverteilungen geeignet. Gerade der Augerzerfall und in ihm der Zusammenhang zwischen Photoelektronen und Augerelektronen bietet sich für weitere Untersuchungen an. Beispielsweise ergibt sich bei dem als kernangeregte Doppelphotoemission bezeichneten Augerzerfall die Frage, wie sich der beliebige Austausch der Energie zwischen den Elektronen auf ihre Winkelverteilung auswirkt. Diese ließe sich mit der hier aufgebauten Messapparatur ideal untersuchen.

A. Kalibrierung auf der Grafikkarte

Für eine schnellere Kalibrierung der Daten wurde ein Programm geschrieben, welches die für bestimmte Anwendungen außerordentlich hohe Rechenleistung der Grafikkarte nutzt. Im folgenden wird die Funktionsweise und seine wichtigsten Funktionen beschrieben.

Grafikprozessoren (GPU, *Graphic Processing Unit*) bestehen aus bis zu mehreren hundert Recheneinheiten, die parallel gleiche Rechenschritte verarbeiten können. Dies kann eine erhebliche Beschleunigung der Datenverarbeitung zur Folge haben. Allerdings unterscheidet sich die Programmierung aufgrund des unterschiedlichen Aufbaus teilweise erheblich von der gewohnten nicht-parallelen Programmierung, so dass je nach Aufgabe geprüft werden muss, ob es sinnvoll ist, die Grafikkarte einzusetzen.

Im ersten Schritt der Auswertung, in dem die Parameter für Spektrometerlänge, elektrisches Feld, Zeitnullpunkt und Startpunkt der Elektronen gefunden werden müssen, bietet sich eine parallele Verarbeitung der Daten offensichtlich an. Schließlich müssen für jeden Parameter die Impulse mehrerer Millionen Teilchen neu berechnet, in Histogramme sortiert und dargestellt werden. Die Geschwindigkeit, mit der dies erfolgt, kann durchaus das Ergebnis beeinflussen, denn sie erlaubt die Darstellung in Echtzeit und mehrmalige, bzw. kleinschrittigere Änderungen.

A.1. Grafikprozessoren

Die kleinste Recheneinheit der GPU ist der sogenannter Threadprozessor, bis zu 512 befinden sich auf einer Karte. Jeder dieser Threadprozessoren kann eigenständig für einen Datenpunkt eine komplette Funktion ausführen. Um den Datenaustausch zwischen den Threadprozessoren zu beschleunigen und einen Speicher zur Verfügung zu stellen, der mit extrem kurzer Verzögerung angesprochen werden kann, sind acht Threadprozessoren zu einem Multiprozessor zusammengefasst und teilen sich einen Speicherbereich (Shared Memory) von 16 kB in ihrer unmittelbaren Nähe. Dieser Speicherbereich kann in innerhalb von vier Zyklen Daten in die Register kopieren, während es aus dem allgemeinen Grafikkartenspeicher um die 400 Zyklen dauert. Das bedeutet, dass nicht nur die Parallelisierung des Codes Voraussetzung für eine Beschleunigung der Berechnung ist, sondern auch die effiziente Nutzung des Shared Memories.

Darüber hinaus gibt es einige Besonderheiten im Programmiermodell, die zu berücksichtigen sind, die hier nicht im Detail diskutiert werden sollen. Eine ausführliche Darstellung findet sich im CUDA Programming Guide [NV10].

A.2. Überblick über das Programm

Das Programm *CudaAnalyze* liest Daten im sogenannten .slmf-Format ein. Es handelt sich um die mit der *resort*-Routine berechneten Auftrefforte und Flugzeiten der Elektronen. Diese werden vollständig in ein Array in den Hauptspeicher des Computers eingelesen. In Paketen

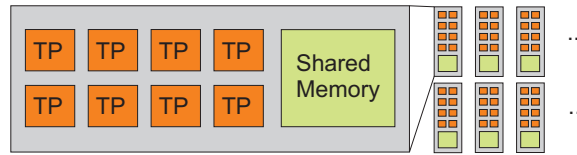


Abbildung A.1.: Die Recheneinheit (GPU), hier einer NVIDIA G8-Grafikkarte, besteht aus vielen Multiprozessoren. Acht sogenannte Threadprozessoren, die kleinsten Recheneinheiten einer Grafikkarte, bilden einen Multiprozessor. Sie teilen sich 16 kB Shared Memory, einen extrem schnellen Speicher, in ihrer unmittelbaren Nähe.

von 200.000 Datenpunkten werden sie von dort in den Hauptspeicher der Grafikkarte kopiert. Die Impulse werden dann auf der Grafikkarte berechnet und die Histogramme gefüllt. Anschließend werden die Histogramme an die Adresse im Speicher kopiert, an der ROOT die Histogramme erzeugt hat, so dass für die Darstellung der Spektren weiterhin auf ROOT zurückgegriffen werden kann. Sind alle Pakete abgearbeitet, stellt das Programm bis zu vier Histogramme dar und wartet auf die Änderung einer der Parameter durch den Nutzer (siehe Abbildung A.3).

Die Geschwindigkeit des kompletten Rechenschritts hängt fast ausschließlich von der Berechnung der Histogramme ab. Diese Berechnung wiederum ist zu einem wesentlich größeren Maß mit der Anzahl der Bins und nicht mit der Anzahl der Datenpunkte verknüpft. Das bedeutet, dass die Berechnung für 1D-Histogramme viele hundert Male schneller als auf einer CPU stattfinden kann, aber große 2D-Histogramme unter Umständen deutlich mehr Zeit in Anspruch nehmen, als auf einer CPU. Die Ursache hierfür liegt im grundlegend verschiedenen Programmiermodell der beiden Prozessorfamilien.

A.3. Die Berechnung der Impulse

Der folgende Quellcode zeigt die Berechnung der Impulse. Jeder Threadprozessor kann für einen Datenpunkt alle Variablen berechnen, so dass diese Berechnung um Vergleich zur CPU mit der Anzahl der Prozessoren skaliert. Dabei muss beachtet werden, dass die Daten so auf die 8 Threadprozessoren verteilt werden, dass aufeinander folgende Datenpunkte zusammen geladen werden. Dies beschleunigt den Datentransfer aus dem Speicher, da benachbarte Blöcke zusammen geladen werden können. Die richtige Verteilung wird sichergestellt, indem die for-Schleife um `dataBlockSize`, also der Größe der gleichzeitig verarbeitbaren Datenpunkte, inkrementiert wird.

Listing A.1: Berechnung der Impulse

```

__global__ void calc_mom(float *tof, float *x, float *y, float *px
, float *py, float *pz, float *E, float *phi, float* theta, int N)
{
    int idx = blockIdx.x * blockDim.x + threadIdx.x;
    int n_element_per_thread = N / (gridDim.x * blockDim.x);
    int Block_start_idx = n_element_per_thread*blockDim.x*blockIdx.x;
    int Thread_start_idx = Block_start_idx + (threadIdx.x/dataBlockSize)
        *n_element_per_thread*dataBlockSize + (threadIdx.x%dataBlockSize);

    for(int idx = Thread_start_idx; idx < Thread_start_idx
        +(n_element_per_thread*dataBlockSize); idx += dataBlockSize)

```

```

{
    px[idx] = (x[idx] / tof[idx])*mmns_au;
    py[idx] = (y[idx] / tof[idx])*mmns_au;
}
__syncthreads();
getZMomIter(tof, pz, N);
__syncthreads();
for(int idx = Thread_start_idx; idx < Thread_start_idx
    +(n_element_per_thread*dataBlockSize); idx += dataBlockSize)
{
    phi[idx] = atan2f(y[idx],x[idx])*180.f/PI;
    float p_mag = sqrtf(px[idx]*px[idx]+py[idx]*py[idx]+
        pz[idx]*pz[idx]);
    E[idx]= 13.6 * p_mag*p_mag;
    theta[idx] = (pz[idx]/p_mag);
}
}

```

Aufgrund der zwei Spektrometerbereiche mit unterschiedlichen Feldern, muss auch hier der z -Impuls iterativ berechnet werden.

A.4. Der Histogrammalgorithmus

Die Berechnung eines Histogramms auf einer CPU ist sehr einfach. Das richtige Bin für einen Datenpunkt zwischen MAX und MIN kann folgendermaßen berechnet werden:

Listing A.2: Berechnung eines Bins auf der CPU

```

for(int i = 0; i<NumDataPoints; i++)
{
    bin = data[i] * (bins-1) / (MAX-MIN);
    histogram[bin]++;
}

```

Der Histogrammalgorithmus für die GPU ist ungleich komplizierter. Er wurde von Shams und Kennedy [SK07] bereitgestellt und in diesem Programm implementiert. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung A.2. Würde man analog zur Berechnung auf der CPU das Histogramm in einen Speicherbereich der Grafikkarte legen, auf den alle Prozessoren zugreifen können, so müsste bei jedem Speicherzugriff 400 Taktzyklen gewartet werden. Es erweist sich als effizienter, das Histogramm in so große Abschnitte zu unterteilen, dass diese im Shared Memory liegen können, den kompletten Datensatz mehrfach zu sortieren und am Ende alle Teile zum Gesamthistogramm zusammenzufügen. Bei 16 kB und vier gleichzeitig ausführbaren Datenpaketen ergibt sich so eine maximale Histogrammgröße von 1024 pro Durchlauf. Es stellt sich heraus, dass mit einer GT9600 Grafikkarte, welche 96 Threadprozessoren besitzt, die Histogrammberechnung bis 40.000 Bins schneller ist, als auf einem Kern eines Intel Q6600.

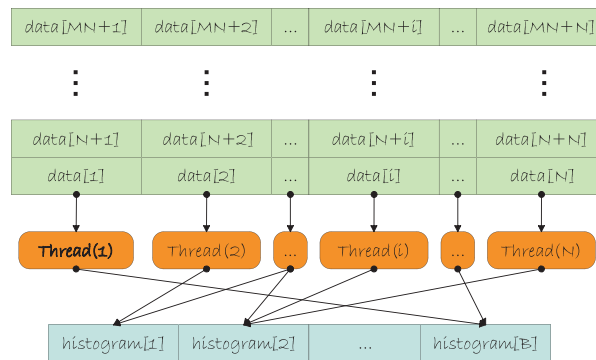


Abbildung A.2.: Der Histogrammalgorithmus nach [SK07]. Parallele Berechnung eines Histogramms mit B Bins verteilt auf N Threads. Die Histogrammupdates erfordern ein geschütztes Schreiben auf den Speicherbereich, da es sonst zu Konflikten kommen kann, wenn mehrere Threads gleichzeitig auf die selbe Speicherstelle zugreifen wollen.

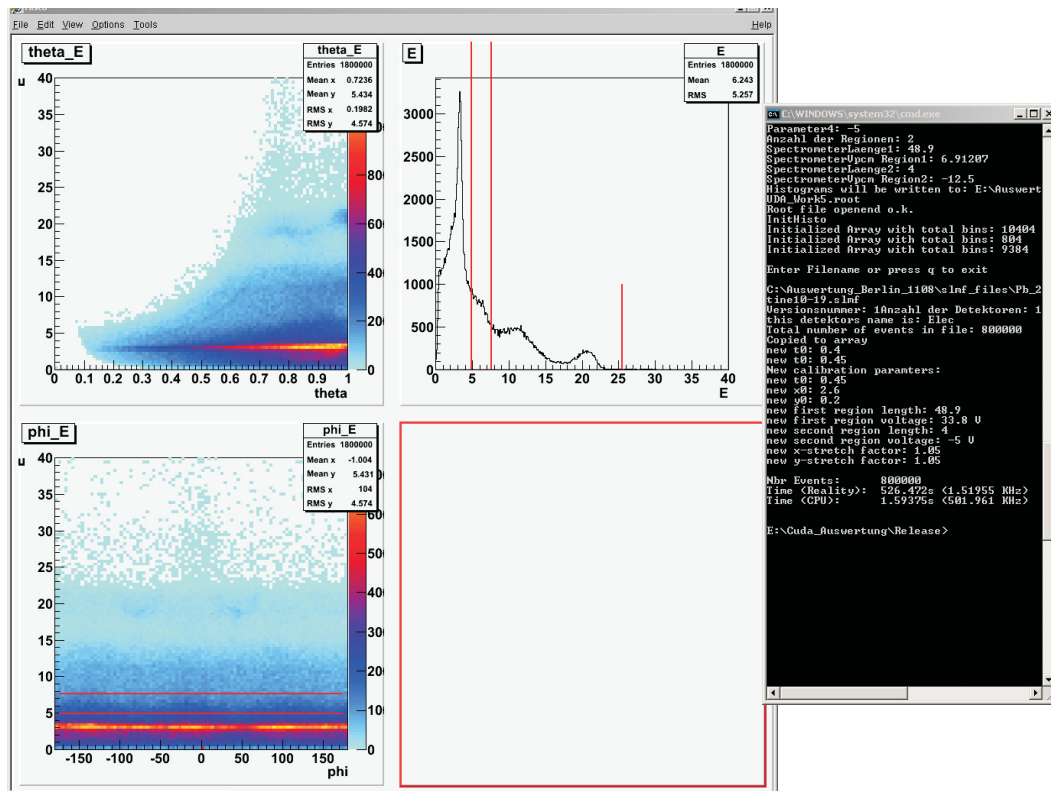


Abbildung A.3.: Die Oberfläche des Programms. Bis zu vier Histogramme können für die Kalibrierung gleichzeitig dargestellt werden. Per Tastatur können die Parameter Ortsnullpunkt, Zeitnullpunkt und Spektrometerlänge/-feld variiert werden. Ein Berechnungsschritt erfolgt ca. mit einem MHz pro einer Millionen Datenpunkte.

B. zusätzliche Messergebnisse

Die Auswertung der Messergebnisse im Bezug auf das Korrelationsloch hat zu einer Vielzahl von Spektren geführt, die zeigen, wie umfangreich die Daten ausgewertet werden können. Im folgenden sind einige dieser Spektren zusammengestellt, um die in der Arbeit beschriebene Beobachtung zu vervollständigen.

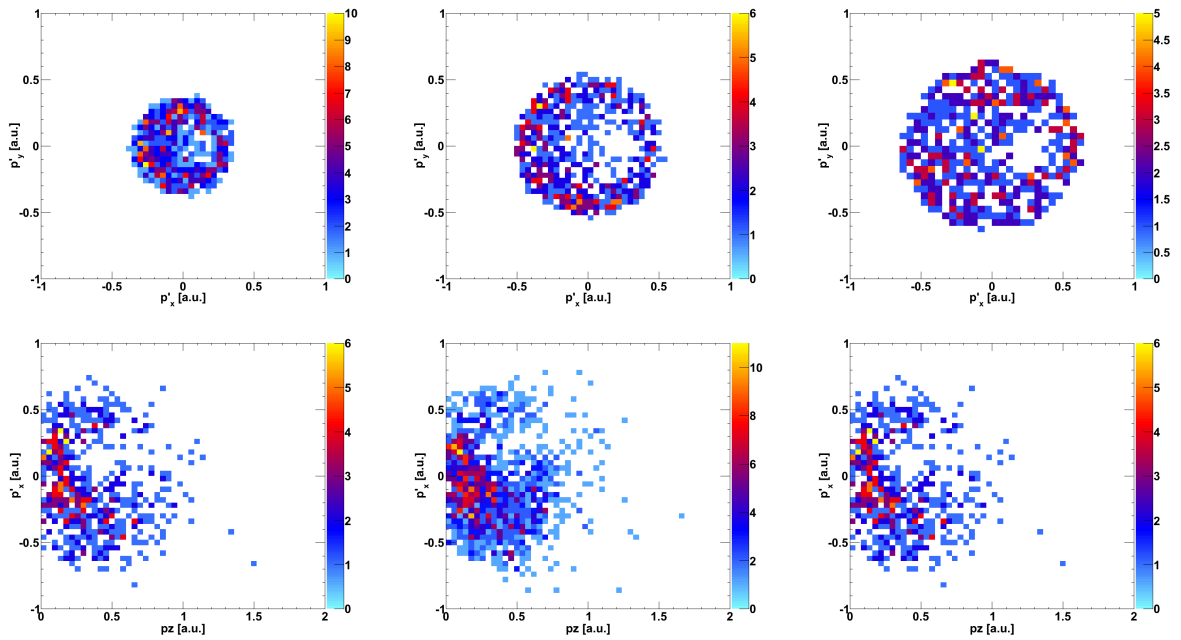


Abbildung B.1.: Beide Projektionen, $p'_x p'_y$ obere Reihe und $p'_x p_z$ untere Reihe für eine Messung mit 30 eV Photonenenergie. Um die Vergleichbarkeit mit den zuvor gezeigten Spektren zu gewährleisten, wurden die gleichen Bedingungen gewählt. Das erste Elektron besitzt in allen Fällen eine kinetische Energie von $4 \pm 0,5$ eV. Für die $p'_x p'_y$ -Projektion besitzt es einen Parallelimpuls im Intervall von $0,2 - 0,3$ a.u.. Für die $p'_x p_z$ -Projektion wurde seinen Parallelimpuls auf $0,1 - 0,2$ a.u. in der linken, $0,2 - 0,3$ a.u. in der mittleren und $0,3 - 0,4$ a.u. in der rechten Spalte beschränkt. Wieder liegt der p'_y - Impulsbetrag des zweiten Elektrons bei $\pm 0,1$ a.u..

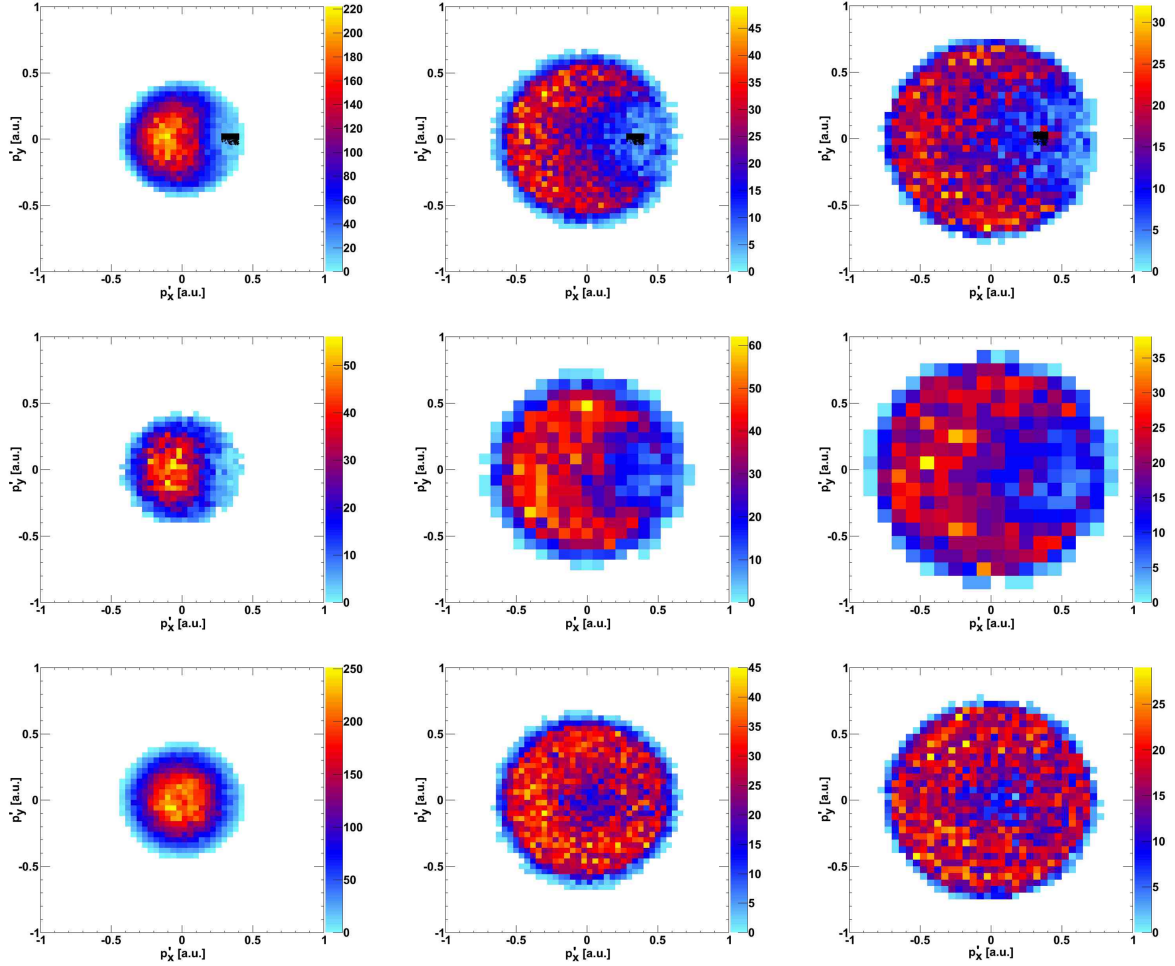


Abbildung B.2.: Parallelimpulse des zweiten Elektronen mit $0 - 2,5$ eV (linke Spalte), $4 - 7$ eV (mittlere Spalte), $7 - 10$ eV (rechte Spalte), bei fester Energie und Impuls des ersten Elektrons. Die Abbildungen zeigen den Vergleich von einer Messung ohne Magnetfeld mit hohem elektrischen Absaugfeld (erste Reihe), mit Magnetfeld und niedrigem Absaugfeld (zweite Reihe) und den künstlich erzeugten Doppelereignissen (dritte Reihe). Alle Messungen wurden bei einer Photonenergie von 25 eV Photonenergie durchgeführt. Die kinetische Energie des ersten Elektrons wurde auf $2,7 \pm 0,5$ eV beschränkt, der Parallelimpuls auf einen Bereich von $0,3 - 0,4$ a.u., gekennzeichnet in der ersten Reihe durch die schwarzen Punkte. Diese Bedingung ist für alle Spektren identisch. Der Vergleich zeigt, dass die Abschattung nicht auf Totzeiteffekte zurückzuführen ist, denn in den künstlich erzeugten Doppelereignissen ist sie fast nicht erkennbar, während sie in beiden Messungen deutlich sichtbar ist.

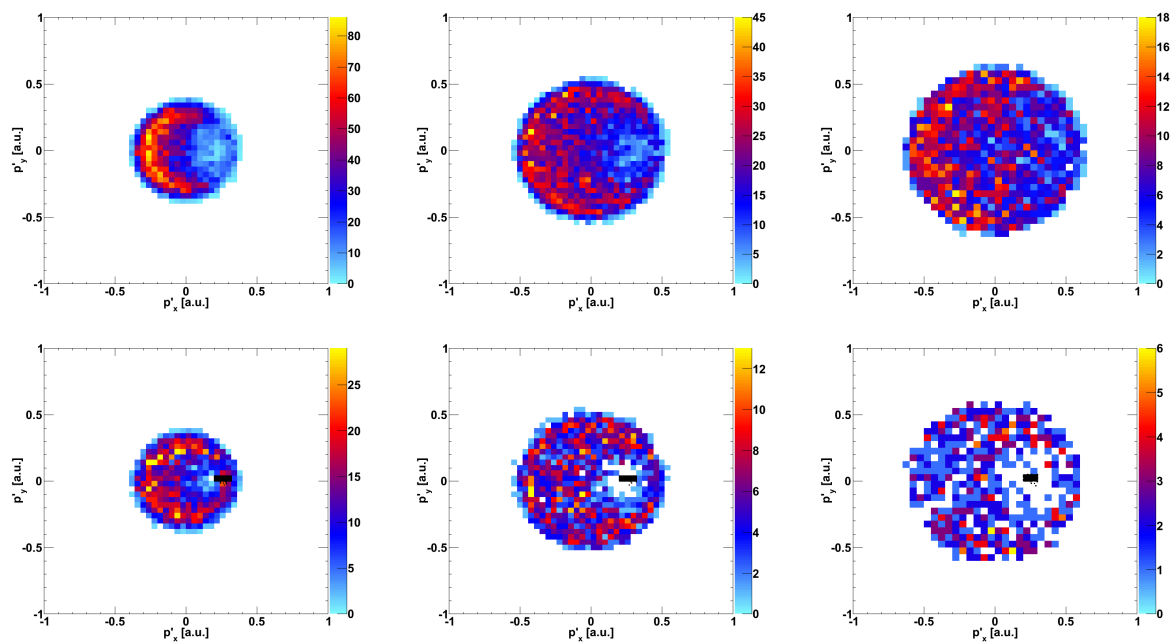


Abbildung B.3.: Parallelimpulse des zweiten Elektronen mit 1 – 2 eV (linke Spalte), 3 – 4 eV (mittlere Spalte), 5 – 6 eV (rechte Spalte) kinetischer Energie, bei fester Energie und Impuls des ersten Elektronen. Die Abbildungen zeigen den Vergleich von einer Messung bei einer Photonenenergie von 25 eV. Die kinetische Energie des ersten Elektronen wurde auf einen Bereich von $2 \pm 0,5$ eV in der ersten Reihe, auf $4 \pm 0,5$ eV in der zweiten Reihe beschränkt. Sein Parallelimpuls liegt in allen Abbildungen in einen Bereich von $0,2 - 0,3$ a.u., gekennzeichnet in der ersten Reihe durch schwarzen Punkte.

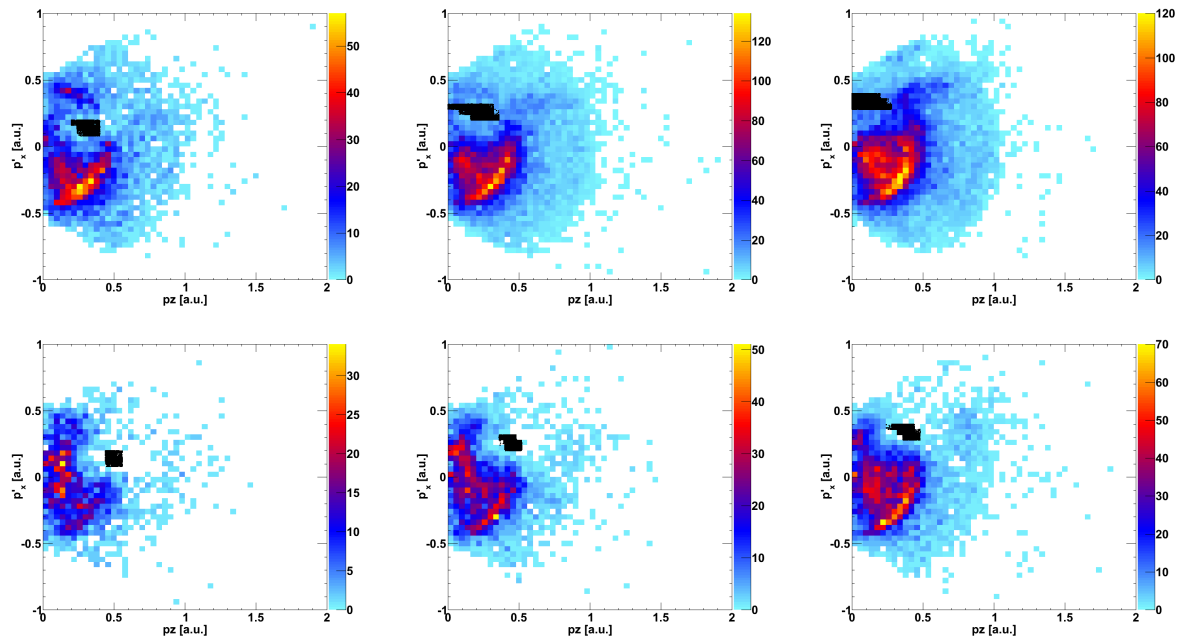


Abbildung B.4.: $p'_x p_z$ -Projektion des zweiten Elektronen, dessen einzige Bedingung ein p'_y -Impulsbetrag von $\pm 0,1$ a.u. ist. Die Bilder stammen von einer Messung bei einer Photonenenergie von 25 eV. Die kinetische Energie des ersten Elektrons wurde auf einen Bereich von $2 \pm 0,5$ eV in der ersten Reihe, auf $4 \pm 0,5$ eV in der zweiten Reihe beschränkt. Zusätzlich liegen verschiedene Bedingungen für seinen Parallelimpuls vor, $0,1 - 0,2$ a.u. in der linken, $0,2 - 0,3$ a.u. in der mittleren und $0,3 - 0,4$ a.u. in der rechten Spalte.

C. Pulsfit

Der Pulsfitalgorithmus, welcher in dieser Auswertung verwendet wurde, hängt zum einen davon ab, wie genau die Höhe aus der steigenden Flanke berechnet werden kann und zum anderen, wie gut der Puls zeitlich angefitet werden kann. Diese beiden Kriterien sollen hier ein wenig ausführlicher behandelt werden.

C.1. Erzeugung und Skalierung der Normpulses

Die Erzeugung des Normpulses geschieht mit Hilfe der ersten 500 Einzelpulse. Diese werden mit dem CFD-Algorithmus analysiert und dann auf den gleichen Zeitpunkt geschoben. Dann werden alle einzelnen Kanäle addiert und die Summe auf eine Signalhöhe vergleichbar mit den üblichen Signalen skaliert. Das Ergebnis eines Kanals ist in Abbildung C.1 gezeigt.

Für eine korrekte Skalierung des Normpulses beim Fit ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Signalhöhe und steigender Flanke notwendig. Dass dieser Zusammenhang gegeben ist, lässt sich in Abbildung C.2 erkennen. Dort sind für ein Anodensignal (links) und das MCP-Signal (rechts) die Steigung gegen die Pulshöhe gezeigt. Da die Linie des MCP-Signals wesentlich schmaler als die des Anodensignals ist, lässt sich das MCP-Signal wesentlich genauer anfiten, in der Regel beträgt die Abweichung weniger als zwei Prozent.

C.2. Oversampling

Die Samplingrate des Aufnahmesystems beträgt 1 GSample/s, was bedeutet, dass nur ein Datenpunkt pro Nanosekunde aufgenommen wird. Um das Normsignal korrekt von einem zu untersuchenden Puls abzuziehen, müssen die richtigen Zwischenpunkte bestimmt werden. Dies geschieht mit Hilfe einer Faltung der Funktion $\sin(x)/x$ mit dem ursprünglichen Signal. Aufgrund des Faltungstheorems kann dies leicht implementiert werden.

Faltungstheorem: Eine Faltung im Zeitbereich entspricht einer Multiplikation im Frequenzbereich und eine Multiplikation im Zeitbereich entspricht einer Faltung im Frequenzbereich.

$$F(f \cdot g) = k \cdot F(f) \cdot F(g) \quad (\text{C.1})$$

Es kann also einfach eine Fouriertransformation des Signals durchgeführt, eine beliebige Vielfache (2^n) der Anzahl der Datenpunkte im transformierten Raum addiert und eine Rücktransformation durchgeführt werden. Insbesondere Grafikkarten sind für diese Art der Berechnungen hochgradig optimiert. Das Ergebnis ist in Abbildung C.3 dargestellt.

Abbildung C.1: Normpuls eines Anodendrahts als Summe von 500 Einzelsignalen dieses Drahtes. Für eine geeignete Darstellung wurde er auf die mittlere Signalhöhe eines üblichen Signals von 400 mV normiert.

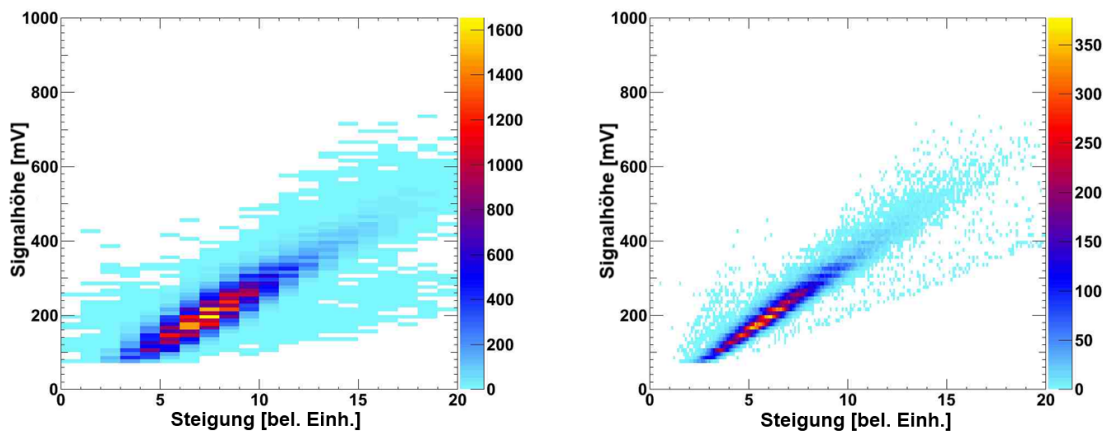
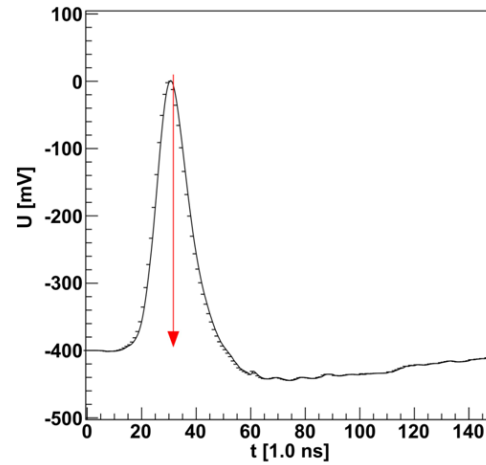


Abbildung C.2.: Zusammenhang zwischen Signalhöhe und steigender Flanke bei halber Höhe des Signals für ein Anodenende (links) und das MCP-Signal (rechts). Aufgrund der wesentlich geringeren Breite der Linie im Falle des MCP-Signals kann dort die Höhe in der Regel auf weniger als zwei Prozent genau angefitet werden.

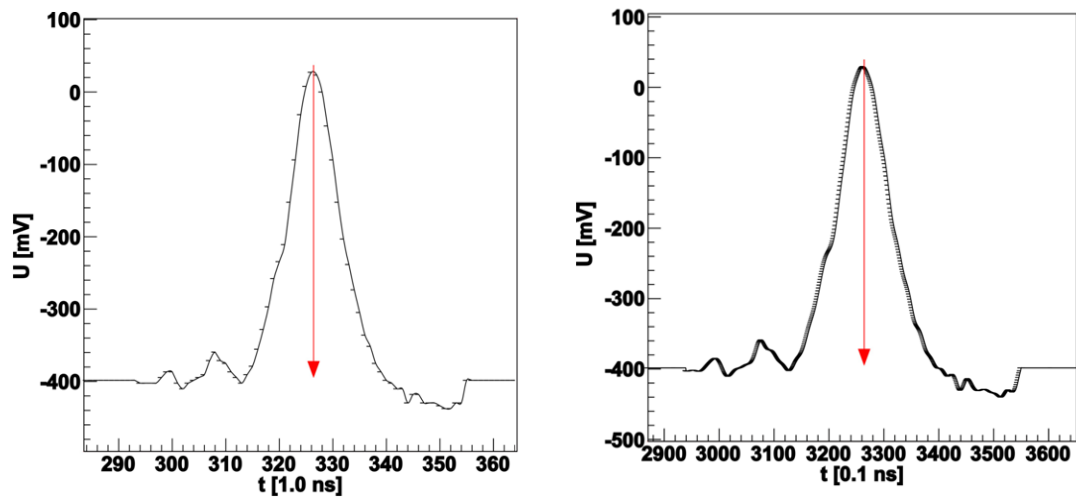


Abbildung C.3.: beliebiges Anodensignal (links) und das gleiche Signal nach Ausführung des Oversamplingalgorithmus (rechts). Die Zwischenpunkte wurden korrekt bestimmt, ohne die Signalform zu verändern.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Struktur im realen und reziproken Raum eines Bleikristalls. Links: Kristallstruktur eines fcc-Gitters. An allen Endpunkten und den Mittelpunkten der Flächen eines Quadrates befindet sich ein Bleiatom. Zur besseren Übersicht sind die Atome an den Flächenmittelpunkten heller gezeichnet. Rechts: Dreidimensionale Darstellung der ersten Brillouinzone eines fcc-Gitters. Zusätzlich sind die Hochsymmetrierichtungen gekennzeichnet. Bandstrukturen werden in der Regel entlang dieser Linien angegeben. Entnommen aus [AM76].	6
2.2.	Fermifläche in der einfachsten Näherung, dem freien Elektronengas. Alle Zustände werden beginnend mit dem kleinsten \vec{k} aufgefüllt. Die am höchsten besetzten Zustände bilden eine Kugeloberfläche, die Fermifläche. Vektoren auf dieser Fläche werden mit \vec{k}_f bezeichnet.	8
2.3.	Links: Darstellung eines Muffin-Tin-Potentials aus der Überlagerung von $1/r$ -Potentialen. Rechts: Eindimensionale Darstellung des Potentialverlaufs. Der Abstand des konstanten Potentials zum Vakuumlevel wird als Muffin-Tin-Zero bezeichnet.	13
2.4.	APW-Näherung als eine Variante einer LMTO-Methode. Die Form des Potentials der Atome innerhalb einer Einheitszelle wird als Kugel angenommen. Innerhalb eines Radius R_α verhält sich die Wellenfunktion wie die eines Elektrons in einem Atom, außerhalb wie die eines freien Elektrons. Die Übergänge müssen entsprechend angepasst werden.	14
2.5.	Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) um die Fermikante von Blei berechnet mit dem Programm MStudio Professional [Min]. Flache Bereiche der Bandstruktur liefern den größten Beitrag zur Zustandsdichte. Trotzdem lässt diese sich nicht ohne weiteres aus der Bandstruktur übertragen, da sie das Integral über die gesamte Brillouinzone und nicht nur über wenige Hochsymmetriepfade ist. Aufgrund der geringen Breite der Innerschalenzustände ist ihre Zustandsdichte ein scharfer Peak und wurde hier nicht betrachtet.	15
2.6.	Fermiflächen von Blei in der ersten Brillouinzone. Da zwei Bänder die Fermienergie schneiden, gibt es zwei Fermiflächen (in gelb und violett dargestellt). Die Datenpunkte wurden mit einem Tight-Binding-Ansatz berechnet. Entnommen aus der 3D Fermi Surface Database [Dat].	15
2.7.	Links: Normierte Zustandsdichte der Quasiteilchen im Supraleiter nach der BCS-Theorie für den Fall $T = 0$ K, bei einem Verhältnis Δ_0/E_F von 10^{-3} . Rechts: Temperaturabhängigkeit der Energielücke von Tantal. Beide Graphen wurden entnommen aus [Buc04].	18

- 2.8. Links: Optische Übergänge im reduzierten und erweiterten Zonenschema. Aufgrund der periodischen Wiederholung der Bandstruktur kann der Übergang mit einem Gittervektor im reduzierten Zonenschema als vertikaler Übergang dargestellt werden. Entnommen aus [Hüf03]. Rechts: Optischer Übergang zwischen zwei Bändern in Pb(111) in Richtung der Oberflächennormalen. Um die komplette Bandstruktur zu bestimmen, muss schrittweise die Photonenenergie geändert werden, damit der jeweilige Übergang angeregt werden kann. Entnommen aus [HRZ⁺84]. 19
- 2.9. Links: Der Austrittskegel für die Näherung des freien Elektrons im Endzustand. Elektronen können bis zu einem maximalen Winkel θ'_{max} den Kristall verlassen. Rechts: Brechung an der Oberfläche beim Austritt ins Vakuum. Während k_{\parallel} erhalten bleibt, wird der Gesamtimpuls durch die Oberflächenbarriere geringer, dies entspricht einer Brechung von der Oberflächennormalen weg. 21
- 2.10. Vergleich von Experiment und Theorie zur Bestimmung der Bandstruktur in 1T-TiTe₂ mit einer Messung bei konstanter Photonenenergie und Variation des Detektionswinkels. Entnommen aus [RKS⁺01]. 23
- 2.11. Messung der Fermifläche von Metallen am Beispiel von Kupfer. Links: vollständige Fermifläche von Kupfer. Mitte: Projektion auf eine Ebene und periodische Weiterführung der Brillouinzone (hervorgehoben in rot). Die Größe des Kreises bestimmt sich aus Photonenenergie und innerem Potential des Materials. Rechts: gemessene Fermifläche von Cu(111) mit einer Photonenenergie von 21,22 eV. Entnommen aus [AOF⁺94]. 24
- 2.12. Strukturanalyse mit Photoelektronenstreuung am Beispiel eines Cu(100)- und eines Ti(0001)-Kristalls. In beiden Fällen wurden Photoelektronen aus dem $2p$ -Niveau mit einer kinetischen Energie von 800 eV untersucht. Bilder a und c zeigen die Messergebnisse, b und d eine stereographische Projektion der jeweiligen Gitter auf die Oberfläche. Entnommen aus [SK03]. 24
- 2.13. Schematische Darstellung des Auger-Meitner-Effekt im Festkörper. a) Ionisation der inneren Schale des Atoms b) Relaxation, indem ein Elektron des Valenzbandes das Loch füllt c) Die dabei frei werdende Energie kann auf ein zweites Elektron aus dem Valenzband übertragen werden, so dass dieses ebenfalls emittiert wird. 26
- 2.14. Vergleich der Bandbreite Γ mit der effektiven Coulombabstoßung U für Metalle mit der Elektronenkonfiguration von d^6s^2 bis $d^{10}s^2p^2$. Strichlinien zwischen den Elementen in der Achsenbeschriftung unterteilen die Bereiche, der Band-ähnlichen (links) bis Atom-ähnlichen Linienform der Augerelektronenverteilung. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich. Entnommen aus [Ram91]. 28
- 2.15. Augerzerfall von einer Cu(001)-Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 125 eV. Auf den Achsen sind die kinetischen Energien der Elektronen an Analysator 1 bzw. 2 aufgetragen. Peak *A* und *B* bezeichnen die zu erwartenden Intensitätsmaxima der bisher beobachteten Augerzerfälle. Die Diagonale zwischen beiden Punkten weist jedoch auf die Möglichkeit des Energieaustausches zwischen den beiden Elektronen hin. Entnommen aus [vRWD⁺10]. 30
- 2.16. Wirkungsquerschnitte der Doppelphotoemission als Funktion der Energieaufteilung zwischen den Elektronen für zwei verschiedene Einschusswinkel. Entnommen aus [Ber98]. 32

- 2.17. Simulation der Winkelverteilung der Doppelphotoemission von der Fermikante eines Cu(001)-Kristalls. Das erste Elektron wird an der Stelle des weißen Punktes, unter 0° (links) bzw. 30° (rechts), detektiert. Entnommen aus [FBHB02]. 33
- 2.18. DPE-Intensität der korrelierten J_{CP} (oben) und unkorrelierten Beiträge J_{UP} (unten). Links: Energiespektrum der Paare (Energiesumme) relativ zur Fermienergie. Wird die Sprungtemperatur unterschritten, liegt der korrelierte Anteil zwei Größenordnungen über dem unkorrelierten. Rechts: Winkelverteilung des zweiten Elektrons, wenn das erste unter 45° detektiert wurde. Wie erwartet, liefert der korrelierte Teil einen Beitrag bei gleichem Winkel. Entnommen aus [KB03]. 34
- 3.1. Überblick über verschiedene Konzepte zur Messung von koinzidenten Elektronenpaaren an Oberflächen. Links: von Biester et al. verwendetes Doppelphotoemissionsspektrometer. Elektronen werden in einem Flugzeitspektrometer getrennt auf zwei Detektoren beschleunigt [BBD⁺87]. Mitte: drei orts- und zeitauflösende Detektoren werden in Koinzidenz geschaltet, so dass in einer Ebene nahezu der gesamte Raumwinkel abgedeckt werden kann [SWK07]. Rechts: Doppelphotoemissionspektroskopie mit zwei hemisphärischen Elektronenanalysatoren. Geringe Raumwinkelabdeckung aber hohe Auflösung können vorteilhaft sein, wenn nur eine bestimmte Stelle des Phasenraums untersucht werden soll [vRWD⁺10]. 39
- 3.2. Überblick über den Versuchsaufbau. Auf dem Endflansch einer Seite wird der Detektor und das Spektrometer montiert. An den unteren Flanschen befinden sich die Vakuumpumpen, eine Turbomolekularpumpe und eine Titansublimationspumpe in einem Cryopanel. Auf dem oberen großen Flansch wird der Kryostat mit dem Probenhaltersystem auf einem *xyz*-Manipulator und einer Drehdurchführung befestigt. Die Kammer wird über ein Ventil mit einer differentiellen Pumpstufe verbunden. Sie stellt den Anschluss an die Beamline her. 41
- 3.3. Kinetische Energie der Elektronen aus Pb(111) bei 25 eV Photonenenergie, vor und während der Messung bei supraleitender Temperatur. Schon nach kurzer Zeit verändert sich das Spektrum deutlich. Die Erhöhung des Peaks um 10 eV und die Abschwächung der Intensität an der Fermikante (bei 20 eV) sind Indizien für die Adsorption von Restgas an der Oberfläche. 42
- 3.4. Skizze des verwendeten Spektrometers. Insgesamt acht Ringelektroden sorgen für ein homogenes elektrisches Feld, in dem emittierte Elektronen auf den Detektor beschleunigt werden. Die Abschlussplatte liegt wie die Probe auf Erdpotential und sie sorgt mit einem Gitter am Ende des Spektrometers für einen sauberen Feldabschluss. Ein zweites Gitter direkt vor den MCP's stellt ein Gegenfeld im Zwischenraum zu dem ersten Gitter her, so dass Elektronen, die nicht von der Probe kamen, den Detektor deutlich verzögert erreichen. 44
- 3.5. Vergleich der Flugzeitverteilung mit (blau) und ohne (schwarz) zweites Gitter als Spektrometerabschluss. Deutlich zu erkennen ist die Verzögerung der Streuelektronen, die durch das Gegenfeld zwischen den Gittern hinter die eigentliche Verteilung geschoben werden. 44

- 3.6. Mit *SimIon* simulierte Trajektorien für das Spektrometer ohne (links) und mit (rechts) Magnetfeld. Im Fall ohne Magnetfeld beträgt die kinetische Startenergie der Elektronen 8 eV und der Startwinkel wird von $\pm 70^\circ$ um die Oberflächennormale variiert. Dies ist die maximale Raumwinkelakzeptanz für das verwendete elektrische Feld. Da durch Anlegen eines Magnetfeldes die Elektronen auf Zyklotronbahnen eingeschlossen sind, kann die Feldstärke im Spektrometer auf 1 V/cm verringert. Dadurch erhöht sich die Akzeptanz auf 90° für Elektronen bis 15 eV kinetischer Energie. 46
- 3.7. Links: Energieauflösung in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen gegen den Emissionswinkel von der Oberfläche. Es wurde eine Zeitauflösung von 200 ps und Ortsauflösung von $100 \mu\text{m}$ angenommen. Die Ausdehnung des Startorts betrug 300 mm. Der volle Raumwinkel ist nur für Elektronen kleiner 6 eV zu erwarten, allerdings landen auch die schnellsten Elektronen mit bis zu 50° auf dem Detektor. Rechts: Flugzeit der Elektronen gegen Auftreffort auf dem Detektor bei isotroper Emission. Die gesamte Flugzeitverteilung ist nur 17 ns breit, d.h. die meisten Elektronen aus Doppelereignisse treffen beinahe gleichzeitig auf den Detektor. 48
- 3.8. Bestimmung der Energieauflösung des Spektrometers aus den aufgenommenen Daten. Die grüne Kurve zeigt das Energiespektrum der 25 eV-Messung um die Fermikante. Die rote Kurve beschreibt eine Faltung der Fermifunktion bei 10 K mit einer Gaussfunktion mit einer FWHM von 0,6 eV. Die Gaussfunktion wurde so lange variiert, bis sich die beste Übereinstimmung der Kurven ergab. 48
- 3.9. Energieauflösung des Spektrometers wie in Abbildung 3.7 für die Messung mit Magnetfeld. Links: Die Energieauflösung verbessert sich ungefähr um den Faktor 2. Der Raumwinkel ist deutlich größer als im Fall ohne Magnetfeld, obwohl die Absaugspannung niedriger ist. Elektronen bis 12 eV landen nun unter allen Winkeln auf dem Detektor. Rechts: Flugzeit der Elektronen gegen Auftreffort auf dem Detektor. Die gesamte Flugzeitverteilung ist nun mehr als 40 ns breit, d.h. Abschattungen in den Spektren, die durch Totzeit der Elektronik entstehen, sollten nun eine wesentlich geringere Rolle spielen. 49
- 3.10. Links: Vergrößerung eines MCP's. Entnommen aus [Ind]. Rechts: Kompletter Detektor bestehend aus einem MCP-Stack und einer Quadanode. Die Elektronenwolke tritt aus dem MCP aus und wird in Richtung der Anodendrähte beschleunigt. Aus der Zeitdifferenz der Signale am Ende der Drähte kann der Auftreffort bestimmt werden. Entnommen aus [Fou08]. 50
- 3.11. Nachweiseffizienz einer Quad- (unten) und einer Hexanode (oben) für ein zweites Elektron, das um die Zeit Δt später auf den Detektor trifft. Das erste Elektron trifft in der Mitte des Bildes auf. Die Totzeit wird im Fall der Hexanode deutlich verringert, dennoch ist sie entlang der Drahtebenen auch 8 ns nach Auftreffen des ersten Teilchens erkennbar. Entnommen aus [Cza]. 51
- 3.12. Diagramm der verwendeten Elektronik sowie deren Verschaltung. Die Abkürzungen stehen für: *PT* Pulstransformator, *AMP* Verstärker, *Gate* Gate- und Delaygenerator, *CFD* Constant-Fraction-Discriminator, & Logikmodul AND . 52

- 3.13. Gerendertes Modell des Probenhalters. Der Kupferblock, auf dem der Probenhalter montiert wird, ist mit einem Widerstandsheizdraht (Nickel-Chromium, schwarz) umwickelt. Die Temperaturmessung (Siliziumdiode, gelb) befindet sich in unmittelbarer Nähe sowohl der Heizung als auch der Probe. Da der gesamte Probenhalter von einem Kupferhitzeschild umschlossen ist, muss die Diode kalibriert werden, sie zeigt eine deutlich niedrigere Temperatur an, als die an der Bleiprobe herrschende. 55
- 3.14. Kühlttest des Probenhalters. Schwarze Datenpunkte zeigen die an der Diode abgelesene Temperatur. Diese befand sich direkt hinter dem Hitzeschild. Blaue Datenpunkte zeigen den dazugehörigen Heliumdurchfluss in Liter Gas pro Minute. Um niedrigste Temperaturen zu erreichen muss nach und nach der Heliumdurchfluss verringert werden. 56
- 3.15. XPS-Spektren ($Al K_{\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) für Pb(111)-Probe, ungereinigt (links) und nach sieben Sputter-/Annealingzyklen (rechts). Deutlich zu sehen sind, im Falle der ungereinigten Probe, Beiträge im Spektrum von Kupfer und Sauerstoff, die nach der Reinigung vollständig verschwunden sind [Mül]. 57
- 3.16. Links: Funktionsweise eines LEED-Systems. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl wird auf eine Oberfläche fokussiert. Die rückgestreuten Elektronen bilden ein Beugungsmuster auf dem Phosphorschirm. Rechts: LEED-Bild der untersuchten Bleioberfläche wenige Reinigungszyklen nach Einbau. 58
- 3.17. Skizze des Synchrotrons in Berlin BESSY II. In einem Microtron werden Elektronen vorbeschleunigt, um danach in einem Synchrotron auf die Endenergie gebracht zu werden (1,7 GeV). Aus dem Synchrotron kann der Speicherring befüllt werden, in dem die Elektronen in Paketen zwischen zwei und zehn Stunden die Strahlung liefern. Entnommen aus [Ber]. 60
- 3.18. Winkelverteilung der von den beschleunigten Elektronen emittierten Strahlung. Links im Schwerpunktsystem des Elektrons, rechts im Laborsystem im Fall relativistischer Teilchen. Entnommen aus [Wil96]. 61
- 3.19. Spektraler Fluss für einen Ablenkmagneten von BESSY I (900 MeV Strahlenergie) und BESSY II (1,7 GeV) durch eine 1 mm^2 große Apertur in einem Abstand von 30 m vom Strahl bei einem Strahlstrom von 100 mA. Entnommen aus [TRU01]. 61
- 3.20. Skizze der Beamline 3m-NIM. Über die beiden Spiegel M1 und M2 wird der Strahl auf ein Gitter mit einer Gitterkonstanten von 2400 Linien pro Millimeter gelenkt. Damit lassen sich Photonenenergien zwischen 5 eV und 55 eV einstellen. Über Eintritts- (ES) und Austrittsschlitz (AS) lässt sich die Intensität einstellen und die Wellenlänge auswählen. Entnommen und modifiziert aus [Ber]. 63

- 4.1. Vergleich der beiden hauptsächlich verwendeten Methoden zur Bestimmung des Zeitpunktes der Aufzeichnung eines Pulses. Links: Schwerpunktbildung: die blaue horizontale Linie markiert den Schwellenwert, die vertikalen Linien begrenzen den Bereich der für die Bestimmung des Integrals verwendet wird, welches grau ausgefüllt ist. Der rote Pfeil markiert den Zeitpunkt, der mit dieser Methode bestimmt wurde. Rechts: Constant-Fraction-Algorithmus (Erläuterung im Text), die roten Linien markieren die Schwelle, die schwarze Kurve ist das ursprüngliche, die blaue das berechnete Signal. Die lila-farbene Linie bei -400 mV liefert den Nulldurchgang und der Schnittpunkt mit der blauen Kurve den berechneten Zeitpunkt, markiert durch den roten Pfeil. 67
- 4.2. Schematische Darstellung des Eventmixing-Algorithmus. Aus zwei Ereignissen, bei denen an jedem Drahtende ein Puls vorliegt, wird ein drittes, das künstliche Doppelereignis, erzeugt. Die Ereignisse werden dargestellt durch eines der Anodensignale (jeweils auf der linken Seite) und ihr zugehöriges Bunchmarkersignal (jeweils auf der rechten Seite). Alle Signale des ersten Ereignisses (links) werden eins zu eins in das neue Ereignis kopiert (blauer Puls). Auf der rechten Seite werden die ursprünglichen (grauen) Signale des zweiten Ereignisses so weit verschoben (schwarz), dass die Bunchmarker beider Ereignisse exakt auf dem gleichen Zeitpunkt liegen. Der rote Puls ist der Beitrag des zweiten Ereignisses. Dann werden für jeden Kanal die Datenpunkte addiert, so dass ein Doppelpuls aus der Summe der beiden Einzelpulse entsteht. Das Bunchmarker-Signal ist nun doppelt so hoch und liegt an der Position des Bunchmarker-Signals des ersten Ereignisses. Das Doppelereignis simuliert so die Emission von zwei Elektronen durch zwei Photonen. 69
- 4.3. Totzeit an den Drahtenden der Anode und des MCPs. Links: Totzeit auf den Anodendrähten. Die schwarze Kurve zeigt die Zeitdifferenz der Signale, deren Zeiten einzeln berechnet wurden. Die rote Kurve zeigt die Zeitdifferenz nach dem Pulsmixing. Rechts: gleiches Spektrum wie links, für das MCP-Signal. Dieses ist deutlich schmaler, daher ist die Totzeit geringer. Dennoch geht ein Großteil der Signale verloren. 71
- 4.4. Fehler in der Zeitberechnung der Position eines Anodensignals mit CFD-Algorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom echten Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist das erste Signal dargestellt, auf der rechten das Zweite, wenn es gefunden wurde. 72
- 4.5. Fehler in der Zeitberechnung der Position eines MCP-Signals mit CFD-Algorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom echten Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist das erste Signal dargestellt, auf der rechten das Zweite, wenn es gefunden wurde. 72
- 4.6. CFD-Algorithmus mit Subtraktion des Normsignals, dessen Höhe und Position aus der linken steigenden Flanke berechnet wurde. Das schwarze Signal entspricht dem ursprünglichen Puls, in Rot ist der Normpuls eingezeichnet und die blaue Kurve beschreibt den Rest nach der Subtraktion. 73
- 4.7. Ergebnis des Doppelpulsfitalgorithmus. Zwei Normpulse (rot) werden in ihrer Höhe und zeitlichen Abstand so lange variiert, bis das Integral der Differenz zum gemessenen Signal (schwarz) minimal ist. 74

- 4.8. Totzeit der Anode (links) bzw. des MCPs (rechts). Die rote Linie wurde mit dem gewöhnlichen CFD-Algorithmus berechnet, das schwarze Spektrum mit der Kombination aus CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfit. Die enorme Verringerung der Totzeit wird auf den ersten Blick erkennbar. Die scharfen Peaks im Spektrum der Anodentotzeit entsteht aus dem Übergang der Algorithmen (siehe Text). 74
- 4.9. Fehler in der Zeitberechnung der Position eines Anodensignals mit kombiniertem CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfitalgorithmus. Auf der Abszisse ist die Abweichung des gemessenen Wertes nach Vereinigung zweier Pulse vom gemessenen Wert aufgetragen, auf der Ordinate der Zeitunterschied der beiden Signale. Auf der linken Seite ist der erste Puls, auf der rechten Seite der zweite Puls aufgetragen. Es werden in beiden Fällen nur Signale dargestellt, wenn sie gefunden wurden. 75
- 4.10. Fehler in der Zeitberechnung der Position eines für das MCP-Signals mit kombiniertem CFD-Algorithmus mit Subtraktion eines Normpulses und Doppelpulsfitalgorithmus. Die Darstellung entspricht der in Abbildung 4.9. 76
- 4.11. links Orts- und rechts Zeitfehler der beiden Elektronen nach Anwendung des Doppelpulsfits und der Rekonstruktionsroutine. Trotz der großen Fehler in der Einzelpulserkennung sind die Fehler hier gering. 77
- 4.12. Orts- gegen Flugzeitunterschied der beiden Elektronen als gewichtete Differenz der gemischten Einzelereignisse (H1) und der analysierten Doppelereignisse (H2). Der Vergleich der beiden Spektren zeigt die Unterschiede in der Totzeit nach Anwendung des CFD-Algorithmus (links) und kombiniertem CFD-Algorithmus mit Doppelpulsfit (rechts). In den roten bzw. gelben Bereichen werden Doppelereignisse deutlich seltener oder gar nicht erkannt. 78
- 4.13. Ortsbilder (obere Reihe) und Abstand gegen Flugzeitunterschied des ersten und zweiten Elektrons (untere Reihe) für drei Fälle. Links: Alle Doppelereignisse einer Datei, welche etwa 65.000 Elektronen enthält, nach der Rekonstruktion. Mitte: Nur die riskanten Fälle dieser Datei, was bedeutet, dass mindestens eine der beiden Rekonstruktionsmethoden ist größer oder gleich 15 ist. Knapp 54.000 Elektronen erfüllen die Bedingung. Die Artefakte im linken Spektrum stammen aus diesen Fällen. Rechts: Sind beide Rekonstruktionsmethoden nicht riskant und werden für die riskanten Fälle geeignete Bedingungen gefunden, erscheint ein homogenes Ortsbild. Um ausreichend Statistik zu besitzen, wurde hier ein vollständiger Datensatz verwendet. 79
- 4.14. Flugzeitspektrum nach Kalibrierung. Der Zeitnullpunkt wurde so lange verschoben, bis der erste der beiden Photonenpeaks 200 ps nach dem absoluten Zeitnullpunkt liegt. Zur besseren Illustration wurde der Abschnitt um ± 5 ns vergrößert dargestellt. Elektronen mit minimaler kinetischer Energie erreichen den Detektor nach 30 ns, gekennzeichnet durch die zweite Strichlinie. Elektronen, die später kommen sind an verschiedenen Stellen im Spektrometer entstanden, wurden aber durch das Gegenfeld zwischen den Gittern ausreichend abgebremst, um nicht innerhalb der Zeitspanne der ungestörten Elektronen den Detektor zu erreichen. 81

4.15.	Für die Kalibrierung verwendete Spektren, die den Winkel in der Detektorebene ϕ (links) bzw. den Winkel zur Spektrometerachse θ (rechts) gegen die kinetische Energie der Elektronen darstellen. Strichlinien geben die Lage der Fermikante sowie des Innerschalenzustands an.	82
5.1.	Übersicht über die im folgenden verwendeten Bezeichnungen für Winkel und Impulse. Die Impulse in der Ebene der Oberfläche werden mit p_x bzw. p_y bezeichnet. Diese Ebene fällt mit der Detektorebene zusammen. Die Richtung des z -Impuls entspricht der Flugzeitrichtung. Die Winkel werden aus den Projektionen der Impulse berechnet und so bezeichnet ϕ den Winkel in der x -, y -Ebene, θ den Winkel zur Oberflächennormalen. Für einige Darstellungen wird ein gedrehtes Koordinatensystem verwendet, in dem die x -Impulsrichtung in der Detektorebene in Richtung des ersten Elektrons liegt, hier bezeichnet mit p'_x und p'_y	84
5.2.	kinetische Energie der Photoelektronen aus einer Pb(111)-Oberfläche für eine Photonenenergie von 25 eV. Das Spektrum zeigt drei Peaks. Zwei stammen von Elektronen aus dem Valenzband. Direkt unterhalb der Fermikante, sowie 10 eV darunter liegen zwei Bänder, die sich aus Elektronen der s - bzw. p -Orbitale zusammensetzen. Bei 3 eV kinetischer Energie liegt der erste Innerschalenzustand $5d_{5/2}$ von Blei.	85
5.3.	Parallelimpulse der Elektronen um die Fermikante bei Photonenenergien von 25 eV, 30 eV und 40 eV (von links nach rechts). Die Größe des Energiefensters beträgt je 1 eV.	86
5.4.	Simulation der Parallelimpulse der Elektronen um die Fermikante bei Photonenenergien von 25 eV, 30 eV und 40 eV für den Vergleich mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.3.	86
5.5.	Parallelimpulse der Elektronen unterhalb der Fermikante bei einer Photonenenergie von 25 eV. Die kinetischen Energien der Elektronen betragen $19,5 \pm 0,5$ eV, $18,5 \pm 0,5$ eV und $17,5 \pm 0,5$ eV (von links nach rechts).	87
5.6.	Bleicluster mit 36 Atomen für die Berechnung der Elektronenbeugung am Kristallgitter. Emittiert werden die Elektronen an der Stelle des gelb eingefärbten Atoms.	88
5.7.	Gemessene Parallelimpulse der Photoelektronen bei 30 eV Photonenenergie für die beiden Innerschalenzustände $5d_{5/2}$ (links) und $5d_{3/2}$ (mitte), sowie für den $5d_{3/2}$ Zustand der 40 eV-Messung (rechts).	88
5.8.	Simulation der Beugungsbilder von Photoelektronen mit einer kinetischen Energie, die bei 30 eV Photonenenergie den beiden Innerschalenzustände $5d_{5/2}$ (links) und $5d_{3/2}$ (mitte), sowie bei bei 40 eV Photonenenergie dem $5d_{3/2}$ -Zustand (rechts) entsprechen. Die Daten wurden in einer Polardarstellung berechnet und sind in dieser dargestellt.	89
5.9.	Kinetische Energie des ersten Elektrons gegen kinetische Energie des zweiten Elektrons bei 25 eV Photonenenergie. Durchgezogene Linien markieren den Bereich, in dem eines der Elektronen als Photoelektron mit konstanter Energie angenommen wird. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Grenze, unterhalb der Energieerhaltung für die eingestellte Photonenenergie gilt ($h\nu - 2\Phi$).	90

- 5.10. Vergleich der Doppelphotoemissionsspektren von Blei bei 21, 22 eV (links) und Kupfer bei 40 eV (rechts). Die höchste Intensität bei Blei liegt bei niedrigen kinetischen Energien, bei Kupfer entlang der Fermikante. Das rechte Bild wurde entnommen aus [Hat04]. 91
- 5.11. klassische Simulation von zwei unabhängigen Elektronen, deren Energiezustand aus der Ein-Teilchen-Zustandsdichte berechnet wurde. Die Energie eines Photons von 21, 22 eV wird in einem zufälligen Verhältnis auf beide Elektronen aufgeteilt. Die Trajektorien im Spektrometer und Fehler in der Orts- und Flugzeitmessung wurden ebenfalls berücksichtigt. 91
- 5.12. Verhältnis der Einzel- und Doppelereignisse für Blei bei verschiedenen Photonenenergien. Es wurden nur Elektronen berücksichtigt, die innerhalb des möglichen Zeitfensters (10 – 30 ns) den Detektor erreichen. Der große Anstieg zwischen 21, 22 eV und 25 eV, sowie zwischen 25 eV und 30 eV ist auf das Einsetzen des Augerzerfalls zurückzuführen. 92
- 5.13. Dreidimensionales Spektrum der Relativimpulse aller emittierten Elektronenpaare im Vergleich der TDC-Messung (links) und der Acqiris-Messung mit neuer Pulsfitroutine. Die beiden Ebenen zeigen die Projektion eines 0,02 a.u. breiten Fensters auf die $p_x p_y$ - bzw. $p_y p_z$ -Ebene. Die Ununterscheidbarkeit wurde hier aufgehoben und immer das zweite Elektron vom ersten abgezogen. Daher gibt es keine negativen z -Impulse. 93
- 5.14. Korrelationsloch als Projektion in der $x'z$ -Impulsebene (Erläuterungen siehe Text). Die Parallelimpulse der festen Elektronen liegen in beiden Spektren bei $0,2 - 0,3$ a.u.. Sie sind als schwarze Punkte eingezeichnet. Ihre kinetische Energie liegt bei $1,5 \pm 0,5$ eV im linken Bild und $3 \pm 0,5$ eV im rechten Bild. Die y' -Komponente des Impulses des zweiten Elektrons wurde auf $\pm 0,1$ a.u. beschränkt. Die Photonenenergie beträgt 25 eV. 94
- 5.15. Korrelationsloch in der $p'_x p'_y$ -Ebene. Der p'_x -Impuls des ersten Elektrons liegt zwischen $0,2 - 0,3$ a.u. (schwarze Punkte). Beide Elektronen besitzen die gleiche kinetische Energie von $1,5 \pm 0,5$ eV im linken Bild und $3 \pm 0,5$ eV im rechten Bild. Die Photonenenergie beträgt 25 eV. 95
- 5.16. Relativimpuls als Abstand in der $p_x p_y$ -Ebene bei gleichem z -Impuls. Die Photonenenergie liegt bei 25 eV. Eines der beiden Elektronen hat eine kinetische Energie von 5 eV, das andere eine beliebige. Die schwarze Kurve stammt aus künstlichen Doppelereignissen, die rote Kurve aus gemessene Daten, ausgewertet mit der Doppelpulserkennung. Die Größe der Verarmungszone wurde durch die Breite bei halber Höhe bestimmt. 96
- 5.17. Energiekorrelationspektrum für Photonenenergien von 30 eV (links) und 40 eV (rechts). In beiden Spektren sind zwei vertikale bzw. horizontale Linien zu erkennen. Sie liegen bei den erwarteten Energien des Photoelektrons (vergl. Tabelle 5.1) und entsprechen damit der Signatur des Augerzerfalls. 97
- 5.18. Energiespektrum des Augerelektrons bei einer Photonenenergie von 25 eV mit Magnetfeld (schwarz) und Selbstfaltung der Valenzbandzustandsdichte (blau). Diese wurde darüber hinaus wurde mit der experimentellen Auflösung von $0,5$ eV gefaltet und ein zehnpromtiger Untergrund aus Einzelereignissen addiert. 97

- 5.19. Parallelimpuls der Photoelektronen aus dem $5d_{3/2}$ -Innerschalenzustand für 30 eV Photonenenergie. Das gleiche Beugungsmuster wie in Abbildung 5.7 findet sich auch in diesen Daten. Dies ist ein Indiz, dass der Augerzerfall unabhängig von der Emission des Photoelektrons abläuft. Alle neun Segmente wurden im folgenden mit der Winkelverteilung des Augerelektrons untersucht (siehe 5.20). 98
- 5.20. Winkelverteilung der Augerelektronen, abhängig von der Emissionsrichtung des Photoelektrons (roter Pfeil). Die Bereiche der Photoelektronenrichtung entsprechen den markierten Bereichen in Abbildung 5.19. Exemplarisch sind zwei Richtungen dargestellt, beide zeigen keine explizite Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Emissionsrichtung des Photoelektrons. Lediglich eine leichte Abschattung ist zu erkennen, deren Ursache mit der Totzeit zu erklären ist. 99
- 5.21. Links: Kinetische Energie der $1s$ -Photoelektronen von Neon bei einer Photonenenergie von $\gamma = 872,96$ eV. Die beiden Kurven unterscheiden sich hinsichtlich des zurückbleibenden Ions. Geschlossene Kreise stammen von Ne^+ , offene von Ne^{2+} . Die Energieverschiebung ist auf PCI zurückzuführen. Rechts: Impulsverteilung der Photoelektronen, unter Berücksichtigung der Emissionsrichtung des Augerelektrons (roter Pfeil). Anstatt der erwarteten Verschiebung der Intensität aufgrund von Stößen zwischen den Elektronen, ist eine Abschwächung zu sehen. Entnommen aus [LRJ⁺09]. 100
- 5.22. Links: Vergrößerung des Energiekorrelationsspektrum für $\gamma = 30$ eV. Zur Untersuchung der Energieverschiebung wurden 1 eV breite Bereiche auf die y -Achse projiziert (rechts). Dabei zeigt die schwarze Kurve die Energieverteilung bei hohen, die rote Kurve bei niedrigen Augerelektronenenergien. Beide Peaks wurden mit einer Gaussverteilung gefittet, deren Maximum ihre Position bestimmt. Die Verschiebung des Photoelektrons ist in beiden Spektren deutlich zu erkennen, markiert durch die abknickende Linie links und die beiden Pfeile rechts. 101
- 5.23. Vergleich des Energieshifts bei 25 eV (links) und 30 eV (rechts). Der Nullpunkt bezeichnet die kinetische Energie für den Fall, dass kein Augerzerfall stattfindet. Beide Spektren wurden durch einen Fit an den Photoelektronenpeak für einen 1 eV breiten Bereich der Augerelektronenenergie erstellt. Der Fehler wurde durch mehrfaches Fitten abgeschätzt. 102
- 5.24. Vergleich der Impulse der Photoelektronen, für den Fall eines schnellen ($p_z > 0,6$ a.u., links) und eines langsamen Augerelektrons ($p_z < 0,2$ a.u., rechts). In beiden Spektren wurde das Augerelektron mit einem senkrechten Startimpuls ausgewählt, symbolisiert durch den schwarzen Pfeil. Der Betrag des y -Impulses des Photoelektrons wurde auf 0,1 a.u. beschränkt. 102

5.25. Geometrische Betrachtung der Cooperpaaremission. Die Anfangszustände liegen auf der Fermikugel mit entgegengesetztem Impuls. Für die Emission nehmen sie den Impuls aus dem Kristall (G) auf. Müssen die Elektronen im Vakuum die gleiche Energie besitzen, dann ist aufgrund der Parallelimpulserhaltung beim Durchgang durch die Oberfläche der senkrechte Impuls ebenfalls festgelegt. Dieser kann beim Austritt aus dem Festkörper nur gleich sein, wenn beide Elektronen auf einem Äquator parallel zur Oberfläche liegen (blaue Pfeile). Gilt aber die Energieerhaltung für das Paar, so ist die Emission von der gesamten Kugeloberfläche möglich. Die Elektronen besitzen dann im Vakuum unterschiedliche Impulsvektoren (schwarze Pfeile). Nur der Parallelimpuls wäre nach wie vor gleich groß in entgegengesetzter Richtung.	104
5.26. Gewichtete Differenz der Energiespektren für Photonenenergien von 25 eV (links) und 40 eV (rechts). Der für die Cooperpaaremission interessante Bereich wurde mit einer Box markiert. Entlang der Doppelfermikante nimmt die Intensität stark ab, so dass an dieser Stelle große Schwankungen auftreten.	105
5.27. Parallelimpuls des zweiten Elektrons im gedrehten Koordinatensystem in der Nähe der Doppelfermikante (rechteckiger Bereich in Abbildung 5.26) für eine Messung mit 25 eV Photonen. Links befindet sich die Verteilung der supraleitenden Phase, rechts die Verteilung der normaleitenden. Das Energiefenster beträgt 2×2 eV.	106
5.28. Parallelimpulse der Elektronen gleicher Energie in der Nähe der Doppelfermikante für eine Messung mit 40 eV Photonen. Links befindet sich die Verteilung der supraleitenden Phase, rechts die Verteilung der normaleitenden. Das Energiefenster beträgt hier 3×3 eV.	106
5.29. Summenenergie der beiden Elektronen gegen ihren Summenimpuls in der Detektorebene für eine Photonenenergie von 25 eV. Die Linien markieren die beiden für die Identifizierung der Cooperpaare relevanten Bereiche, deren Projektion in Abbildung 5.30 dargestellt ist.	108
5.30. Projektion der beiden in Abbildung 5.29 markierten Bereiche. Links: Summenimpuls der beiden Elektronen in einem Energiebereich von 1 eV um die Doppelfermikante. Der Datenpunkt kleinster Summenenergie zeigt die für Cooperpaare erwartete Erhöhung, welche aber aufgrund der geringen Statistik nicht signifikant ist. Rechts: Summenenergie der Elektronen, wenn ihr Summenimpuls kleiner als 0,1 a.u. ist. Der Datenpunkt an der Fermikante liegt ebenso innerhalb der Null. Hier auftretende Schwankungen sind mit Adsorbatbedeckung der Oberfläche zu erklären.	108
A.1. Die Recheneinheit (GPU), hier einer NVIDIA G8-Grafikkarte, besteht aus vielen Multiprozessoren. Acht sogenannte Threadprozessoren, die kleinsten Recheneinheiten einer Grafikkarte, bilden einen Multiprozessor. Sie teilen sich 16 kB Shared Memory, einen extrem schnellen Speicher, in ihrer unmittelbaren Nähe.	114
A.2. Der Histogrammalgorithmus nach [SK07]. Parallele Berechnung eines Histogramms mit B Bins verteilt auf N Threads. Die Histogrammupdates erfordern ein geschütztes Schreiben auf den Speicherbereich, da es sonst zu Konflikten kommen kann, wenn mehrere Threads gleichzeitig auf die selbe Speicherstelle zugreifen wollen.	116

- A.3. Die Oberfläche des Programms. Bis zu vier Histogramme können für die Kalibrierung gleichzeitig dargestellt werden. Per Tastatur können die Parameter Ortsnullpunkt, Zeitnullpunkt und Spektrometerlänge/-feld variiert werden. Ein Berechnungsschritt erfolgt ca. mit einem MHz pro einer Millionen Datenpunkte. 116
- B.1. Beide Projektionen, $p'_x p'_y$ obere Reihe und $p'_x p_z$ untere Reihe für eine Messung mit 30 eV Photonenenergie. Um die Vergleichbarkeit mit den zuvor gezeigten Spektren zu gewährleisten, wurden die gleichen Bedingungen gewählt. Das erste Elektron besitzt in allen Fällen eine kinetische Energie von $4 \pm 0,5$ eV. Für die $p'_x p'_y$ -Projektion besitzt es einen Parallelimpuls im Intervall von $0,2 - 0,3$ a.u.. Für die $p'_x p_z$ -Projektion wurde seinen Parallelimpuls auf $0,1 - 0,2$ a.u. in der linken, $0,2 - 0,3$ a.u. in der mittleren und $0,3 - 0,4$ a.u. in der rechten Spalte beschränkt. Wieder liegt der p'_y - Impulsbetrag des zweiten Elektrons bei $\pm 0,1$ a.u.. 117
- B.2. Parallelimpulse des zweiten Elektronen mit $0 - 2,5$ eV (linke Spalte), $4 - 7$ eV (mittlere Spalte), $7 - 10$ eV (rechte Spalte), bei fester Energie und Impuls des ersten Elektrons. Die Abbildungen zeigen den Vergleich von einer Messung ohne Magnetfeld mit hohem elektrischen Absaugfeld (erste Reihe), mit Magnetfeld und niedrigem Absaugfeld (zweite Reihe) und den künstlich erzeugten Doppelergebnissen (dritte Reihe). Alle Messungen wurden bei einer Photonenergie von 25 eV Photonenenergie durchgeführt. Die kinetische Energie des erstes Elektrons wurde auf $2,7 \pm 0,5$ eV beschränkt, der Parallelimpuls auf einen Bereich von $0,3 - 0,4$ a.u., gekennzeichnet in der ersten Reihe durch die schwarzen Punkte. Diese Bedingung ist für alle Spektren identisch. Der Vergleich zeigt, dass die Abschattung nicht auf Totzeiteffekte zurückzuführen ist, denn in den künstlich erzeugten Doppelergebnissen ist sie fast nicht erkennbar, während sie in beiden Messungen deutlich sichtbar ist. 118
- B.3. Parallelimpulse des zweiten Elektronen mit $1 - 2$ eV (linke Spalte), $3 - 4$ eV (mittlere Spalte), $5 - 6$ eV (rechte Spalte) kinetischer Energie, bei fester Energie und Impuls des ersten Elektrons. Die Abbildungen zeigen den Vergleich von einer Messung bei einer Photonenergie von 25 eV. Die kinetische Energie des ersten Elektrons wurde auf einen Bereich von $2 \pm 0,5$ eV in der ersten Reihe, auf $4 \pm 0,5$ eV in der zweiten Reihe beschränkt. Sein Parallelimpuls liegt in allen Abbildungen in einen Bereich von $0,2 - 0,3$ a.u., gekennzeichnet in der ersten Reihe durch schwarzen Punkte. 119
- B.4. $p'_x p_z$ -Projektion des zweiten Elektronen, dessen einzige Bedingung ein p'_y - Impulsbetrag von $\pm 0,1$ a.u. ist. Die Bilder stammen von einer Messung bei einer Photonenergie von 25 eV. Die kinetische Energie des ersten Elektrons wurde auf einen Bereich von $2 \pm 0,5$ eV in der ersten Reihe, auf $4 \pm 0,5$ eV in der zweiten Reihe beschränkt. Zusätzlich liegen verschiedene Bedingungen für seinen Parallelimpuls vor, $0,1 - 0,2$ a.u. in der linken, $0,2 - 0,3$ a.u. in der mittleren und $0,3 - 0,4$ a.u. in der rechten Spalte. 120
- C.1. Normpuls eines Anodendrahts als Summe von 500 Einzelsignalen dieses Drahtes. Für eine geeignete Darstellung wurde er auf die mittlere Signalhöhe eines üblichen Signals von 400 mV normiert. 122

-
- C.2. Zusammenhang zwischen Signalthöhe und steigender Flanke bei halber Höhe des Signals für ein Anodenende (links) und das MCP-Signal (rechts). Aufgrund der wesentlich geringeren Breite der Linie im Falle des MCP-Signals kann dort die Höhe in der Regel auf weniger als zwei Prozent genau angefügt werden. 122
- C.3. beliebiges Anodensignal (links) und das gleiche Signal nach Ausführung des Oversamplingalgorithmus (rechts). Die Zwischenpunkte wurden korrekt bestimmt, ohne die Signalform zu verändern. 123

Literaturverzeichnis

- [AJS77] E. Antonides, E. C. Janse, and G. A. Sawatzky, *LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction*, Phys. Rev. B **15** (1977), no. 4, 1669–1679.
- [AM76] N. Ashcroft and I. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [AOF⁺94] P. Aebi, J. Osterwalder, R. Fasel, D. Naumovic, and L. Schlapbach, *Fermi surface mapping with photoelectrons at UV energies*, Surface Science **307-309** (1994), no. Part 2, 917 – 921, Proceedings of the European Conference on Surface Science.
- [Aug25] Pierre Auger, *Sur L'effet Photoelectrique Compose*, Journal de Physique et Le Radium **6** (1925), 205–208.
- [BBD⁺87] H. W. Biester, M. J. Besnard, G. Dujardin, L. Hellner, and E. E. Koch, *Photoemission of pairs of electrons from rare-gas solids*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), no. 12, 1277–1280.
- [BCS57] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108** (1957), no. 5, 1175–1204.
- [Ber] Helmholtz-Zentrum Berlin, www.bessy.de.
- [Ber98] Jamal Berakdar, *Emission of correlated electron pairs following single-photon absorption by solids and surfaces*, Phys. Rev. B **58** (1998), no. 15, 9808–9816.
- [Blo28] Felix Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen im Kristallgitter*, Zeitschrift für Physik A: Hadronen und Kerne **52** (1928), 555–600.
- [BM86] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Possible High-Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Zeitschrift für Physik B **64** (1986), 189–194.
- [BO27] M. Born and R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*, Annalen der Physik **389** (1927), 457.
- [BS64b] ———, *Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory*, Phys. Rev. **136** (1964), no. 4A, A1030–A1044.
- [BSPnE04] A. Borisov, D. Sánchez-Portal, R. Díez Mui no, and P.M. Echenique, *Building up the screening below the femtosecond scale*, Chemical Physics Letters **387** (2004), no. 1-3, 95 – 100.
- [Buc04] W. Buckel, *Supraleitung, Grundlagen und Anwendungen*, Wiley VCH, 2004.
- [BYJC88] J. D. Beckerle, Q. Y. Yang, A. D. Johnson, and S. T. Ceyer, *The adsorption of CO and O₂ on Ni(111) at 8 K*, Surf. Sci. **195** (1988), 77.
- [Cin76] M. Cini, *Density of States of two interacting Holes in a Solid*, Solid State Communications **20** (1976), 605–607.
- [Cin77] ———, *Two Hole Resonances in the XVV Auger Spectra of Solids*, Solid State Communications **24** (1977), 681–684.

- [Cot02] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica, K. U. Leuven, Belgium, 2002.
- [CPS⁺08] P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, and E. K. U. Gross, *Ab Initio Description of High-Temperature Superconductivity in Dense Molecular Hydrogen*, Phys. Rev. Lett. **100** (2008), 257001.
- [CVB⁺05] G. Da Costa, F. Vurpillot, A. Bostel, M. Bouet, and B. Deconihout, *Design of a delay-line position-sensitive detector with improved performance*, Review of Scientific Instruments **76** (2005), no. 1, 013304.
- [CYKS00] A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss, and S. Shin, *Photoemission Spectroscopy of the Strong-Coupling Superconducting Transitions in Lead and Niobium*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000), no. 9, 1966–1969.
- [Cza] A. Czasch, *Multihitnacheffizienz von Delaylineanoden*, private Kommunikation.
- [Dat] 3D (VRML) Fermi Surface Database, <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>.
- [DF61] Bascom S. Deaver and William M. Fairbank, *Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders*, Phys. Rev. Lett. **7** (1961), 43–46.
- [DMJ⁺00] R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, J. Ullrich, R. Moshhammer, and H. Schmidt-Böcking, *Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics*, Physics Reports **330** (2000), no. 2-3, 95 – 192.
- [DN61] R. Doll and M. Näbauer, *Experimental Proof of Magnetic Flux Quantization in a Superconducting Ring*, Phys. Rev. Lett. **7** (1961), 51–52.
- [DYC⁺96] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochikuparallel, K. Kadowakiparallel, and J. Giapintzakis, *Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high-Tc superconductors*, Nature **382** (1996), 51.
- [FBH⁺03] N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk, S. Samarin, A. Mozorov, F.U. Hillebrecht, J. Kirschner, and P. Bruno, *Solid-State-Photoemission and Related Methods: Theory and Experiments*, ch. One-photon two-electron transition at surfaces, pp. 295–312, Wiley VCH, 2003.
- [FBHB02] N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk, and P. Bruno, *Spectroscopy of the Electron-Electron Interaction in Solids*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), no. 8, 086402.
- [Fer28] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*, Zeitschrift für Physik **48** (1928), 73–79.
- [FGM⁺98] R. Feder, H. Gollisch, D. Meinert, T. Scheunemann, O. M. Artamonov, S. N. Samarin, and J. Kirschner, *Low-energy ($e, 2e$) spectroscopy from the $W(001)$ surface: Experiment and theory*, Phys. Rev. B **58** (1998), no. 24, 16418–16431.
- [FHB⁺00] N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, P. Bruno, H. Gollisch, and R. Feder, *Theory of two-electron photoemission from surfaces*, Solid State Communications **113** (2000), no. 12, 665 – 669.
- [FM80] John C. Fuggle and Nils Mårtensson, *Core-level binding energies in metals*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **21** (1980), no. 3,

- 275 – 281.
- [FMP76] Peter J. Feibelman, E. J. McGuire, and K. C. Pandey, *Tight-Binding Calculation of a Core-Valence-Valence Auger Line Shape: Si(111)*, Phys. Rev. Lett. **36** (1976), no. 19, 1154–1157.
- [Fou03] Lutz Foucar, *Ionisation und Anregung von Wasserstoff- und Deuteriummolekülen mit Synchrotronstrahlung*, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 2003.
- [Fou08] ———, *Auslese von Delaylineanoden mit Hilfe von Transientenrekordern*, Doktorarbeit, Universität Frankfurt, 2008.
- [GCF⁺87] C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, *Flux quantization in a high-Tc superconductor*, Nature (1987), 855.
- [GdAVHF01] F. J. García de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Multiple scattering of electrons in solids and molecules: A cluster-model approach*, Phys. Rev. B **63** (2001), no. 7, 075404.
- [GDPO⁺09] R. Gotter, F. Da Pieve, F. Offi, A. Ruocco, A. Verdini, H. Yao, R. Bartynski, and G. Stefani, *M3M45M45 Auger lineshape measured from the Cu(111) surface: Multiplet term selectivity in angle-resolved Auger-photoelectron coincidence spectroscopy*, Phys. Rev. B **79** (2009), no. 7, 075108.
- [GOR⁺11] R. Gotter, F. Offi, A. Ruocco, F. Da Pieve, R. Bartynski, M. Cini, and G. Stefani, *Evidence for the collapse of short-range magnetic order in CoO at the Néel temperature*, EPL (Europhysics Letters) **94** (2011), no. 3, 37008.
- [GP70] C. Gazier and J.R. Prescott, *Pairs of photoemitted electrons from potassium*, Physics Letters A **32** (1970), no. 6, 425 – 426.
- [GRB⁺03] R. Gotter, A. Ruocco, M. T. Butterfield, S. Iacobucci, G. Stefani, and R. A. Bartynski, *Angle-resolved Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (AR-APECS) of the Ge(100) surface*, Phys. Rev. B **67** (2003), no. 3, 033303.
- [GW84] R. R. Goruganthu and W. G. Wilson, *Relative electron detection efficiency of microchannel plates from 0–3 keV*, Review of Scientific Instruments **55** (1984), no. 12, 2030–2033.
- [Har59] Walter A. Harrison, *Fermi Surface in Aluminum*, Phys. Rev. **116** (1959), 555–561.
- [Hat04] M. Hattass, *Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen: Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111)*, Doktorarbeit, Johann-Wolfgang-Goethe Universität, Frankfurt, 2004.
- [HC80] D M P Holland and K Codling, *Double photoionisation in Tl and Pb in the region of the 5d ionisation*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **13** (1980), no. 24, L745.
- [Hüf03] Stefan Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [HJC⁺04] M. Hattass, T. Jalowy, A. Czasch, Th. Weber, T. Jahnke, S. Schössler, L. Ph. Schmidt, O. Jagutzki, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking, *A 2 pi spectrometer for electron–electron coincidence studies on surfaces*, Review of Scientific Instruments **75** (2004), no. 7, 2373–2378.
- [HK64] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Phys. Rev. **136**

- (1964), no. 3B, B864–B871.
- [HRZ⁺84] K. Horn, B. Reihl, A. Zartner, D.E. Eastman, K. Hermann, and J. Noffke, *Electronic energy bands of lead: Angle resolved photoemission and band-structure calculations*, Phys. Rev. B **30** (1984), 1711.
- [HSSK98] R. Herrmann, S. Samarin, H. Schwabe, and J. Kirschner, *Two Electron Photoemission in Solids*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), no. 10, 2148–2151.
- [Hub63] J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*, Proceedings of the Royal Society A **276** (1963), 238.
- [IL09] Harald Ibach and Hans Lüth, *Festkörperphysik - Einführung in die Grundlagen*, Springer Berlin, 2009.
- [Ind] Burle Industries, www.burle.com.
- [Jah] Till Jahnke, *Mr. Simulizer*, private Kommunikation.
- [KB03] K. A. Kouzakov and J. Berakdar, *Photoinduced Emission of Cooper Pairs from Superconductors*, Physical Review Letters **91** (2003), 2570071.
- [Kit05] Charles Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg, München, 2005.
- [KKY⁺05] T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Zhang, C. T. Chen, and S. Watanabe, *Photoemission Spectroscopic Evidence of Gap Anisotropy in an f-Electron Superconductor*, Phys. Rev. Lett. **94** (2005), no. 5, 057001.
- [KO11] Heike Kammerlingh-Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **119** (1911), 119–122.
- [KS65] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140** (1965), no. 4A, A1133–A1138.
- [Lan53] J. J. Lander, *Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials*, Phys. Rev. **91** (1953), no. 6, 1382–1387.
- [LRJ⁺09] A. L. Landers, F. Robicheaux, T. Jahnke, M. Schöffler, T. Osipov, J. Titze, S. Y. Lee, H. Adaniya, M. Hertlein, P. Ranitovic, I. Bocharova, D. Akoury, A. Bhandary, Th. Weber, M. H. Prior, C. L. Cocke, R. Dörner, and A. Belkacem, *Angular Correlation between Photoelectrons and Auger Electrons from K-Shell Ionization of Neon*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009), no. 22, 223001.
- [MDL⁺96] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer, and Z.-X. Shen, *Unconventional Electronic Structure Evolution with Hole Doping in Bi₂ Sr₂ Ca Cu₂ O_{8+δ}: Angle-Resolved Photoemission Results*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), 4841–4844.
- [Mei22] Lise Meitner, *Über die β-Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der γ-Strahlung*, Zeitschrift für Physik A: Hadronen und Kerne **11** (1922), 35–54.
- [Min] MStudio MindLab, <http://www.physics.ucdavis.edu/mindlab/>.
- [Mül] A. Müller, *Pb(111)-Cleaning*, private Kommunikation.
- [MMC⁺82] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki, and W.J. Siekhaus, *Preparation of atomically clean surfaces of selected elements: A review*, Applications of Surface Science **10** (1982), 143–207.
- [MMT⁺06] V. Matolin, I. Matolinová, N. Tsud, S. Fabik, J. Libra, V. Dudr, V. Cháb, and

-
- K. C. Prince, *Photoemission study of CO adsorption on ordered Pb/Ni (111) surface phases*, Phys. Rev. B **74** (2006), 075416.
- [MO33] W Meissner and R Ochsenfeld, *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*, Naturwissenschaften **21** (1933), 787.
- [NSM⁺02] T. Niedermayer, H. Schlichting, D. Menzel, S. H. Payne, and H. J. Kreuzer, *Photo- and Thermodesorption of Helium on Pt(111)*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), no. 12, 126101.
- [NVi10] NVidia, *NVidia CUDA Programming Guide*, 3.0 ed., February 2010.
- [Ram91] David E. Ramaker, *The past, present, and future of auger line shape analysis*, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences **17** (1991), no. 3, 211–276.
- [Red04] S. Redner, *Citation Statistics From More Than a Century of Physical Review*, ArXiv Physics e-prints (2004).
- [REN⁺03] F. Reinert, B. Eltner, G. Nicolay, D. Ehm, S. Schmidt, and S. Hüfner, *Electron-Phonon Coupling and its Evidence in the Photoemission Spectra of Lead*, Phys. Rev. Lett. **91** (2003), no. 18, 186406.
- [RJS⁺] F. Robicheaux, M.P. Jones, M. Schöffler, T. Jahnke, K. Kreidi, J. Titze, C. Stuck, R. Dörner, A. Belkacem, Th. Weber, and A.L. Landers, *Calculated and measured angular correlation between photoelectrons and Auger electrons from K-shell ionization*, to be published.
- [RKS⁺01] K. Rossnagel, L. Kipp, M. Skibowski, C. Solterbeck, T. Strasser, W. Schattke, D. Voß, P. Krüger, A. Mazur, and J. Pollmann, *Three-dimensional Fermi surface determination by angle-resolved photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B **63** (2001), no. 12, 125104.
- [SAE01] SAES Getters, *SORB-AC Cartridge Pumps MK5*, 2001.
- [Saw77] G. A. Sawatzky, *Quasiatomic Auger Spectra in Narrow-Band Metals*, Phys. Rev. Lett. **39** (1977), no. 8, 504–507.
- [SCCG85] M. Shayegan, J.M. Cavallo, G. Chottiner, and R.E. Glover, *Ultrahigh-vacuum cryostat and sample manipulator for operation between 5 and 800K*, Rev. Sci. Instr. **56** (1985), 1799.
- [SGR⁺04a] G. Stefani, R. Gotter, A. Ruocco, F. Offi, F. da Pieve, A. Verdini, A. Liesco, S. Iacobucci, Hua Yao, and R. Bartynski, *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, ch. Relevance of the Core Hole Alignment to Auger-Photoelectron Pair Angular Distribution in Solids, pp. 183–196, Wiley VCH, 2004.
- [SGR⁺04b] G. Stefani, R. Gotter, A. Ruocco, F. Offi, F. Da Pieve, S. Iacobucci, A. Morgante, A. Verdini, A. Liscio, H. Yao, and R.A. Bartynski, *Photoelectron-Auger electron coincidence study for condensed matter*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **141** (2004), no. 2-3, 149 – 159, Frontiers of Coincidence Experiments.
- [Sha63] Sidney Shapiro, *Josephson Currents in Superconducting Tunneling: The Effect of Microwaves and Other Observations*, Phys. Rev. Lett. **11** (1963), 80–82.
- [SK03] E. V. Shalaeva and M. V. Kuznetsov, *X-Ray Photoelectron Diffraction. Possibilities of Surface Structural Analysis*, Journal of Structural Chemistry **44**

- (2003), 465–498, 10.1023/B:JORY.0000009675.42838.de.
- [SK07] Ramtin Shams and R.A. Kennedy, *Efficient Histogram Algorithms for NVIDIA CUDA Compatible Devices*, Proceedings of ICSPCS, 2007.
- [Sla34] J. C. Slater, *The Electronic Structure of Metals*, Rev. Mod. Phys. **6** (1934), no. 4, 209–280.
- [SM93] H. Schlichting and 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.
- [STP⁺08] M. S. Schoffler, J. Titze, N. Petridis, T. Jahnke, K. Cole, L. Ph. H. Schmidt, A. Czasch, D. Akoury, O. Jagutzki, J. B. Williams, N. A. Cherepkov, S. K. Semenov, C. W. McCurdy, T. N. Rescigno, C. L. Coker, T. Osipov, S. Lee, M. H. Prior, A. Belkacem, A. L. Landers, H. Schmidt-Bocking, Th. Weber, and R. Dorner, *Ultrafast Probing of Core Hole Localization in N₂*, Science **320** (2008), no. 5878, 920–923.
- [SWK07] F O Schumann, C Winkler, and J Kirschner, *Mapping out electron-electron interactions in angular space*, New Journal of Physics **9** (2007), no. 10, 372.
- [SWKK06] F. O. Schumann, C. Winkler, G. Kerherve, and J. Kirschner, *Mapping the electron correlation in two-electron photoemission*, Phys. Rev. B **73** (2006), no. 4, 041404.
- [TH56] D. H. Tomboulion and P. L. Hartman, *Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-Mev Cornell Synchrotron*, Phys. Rev. **102** (1956), no. 6, 1423–1447.
- [Tho27] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 23, 1927, pp. 542–548.
- [TRU01] R. Thornagel, R. Klein, and G. Ulm, *The electron storage ring BESSY II as a primary source standard from the visible to the X-ray range*, Metrologia **38** (2001), 385–389.
- [TYT⁺05] Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, E. Ikenaga, K. Horiba, S. Shin, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, H. Nohira, T. Hattori, S. Södergren, B. Wannberg, and K. Kobayashi, *Development of hard X-ray photoelectron spectroscopy at BL29XU in SPring-8*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **547** (2005), no. 1, 50 – 55, Proceedings of the Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy - HAXPES.
- [UHM⁺09] S. Urpelainen, S. Heinäsmäki, M.-H. Mikkilä, M. Huttula, S. Osmekhin, H. Aksela, and S. Aksela, *5d photoionization and Auger decay in atomic Pb*, Phys. Rev. A **80** (2009), 012502.
- [Var06a] Varian, *Cryopanel*, April 2006.
- [Var06b] Varian, *Titan Sublimation Cartridge*, April 2006.
- [Vos11] Stefan Voss, *Koinzidente Photoelektronenspektroskopie an Supraleitern*, Doktorarbeit, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt, 2011.
- [vRWD⁺10] Grant van Riessen, Zheng Wei, Rajendra S Dhaka, Carsten Winkler, Frank O Schumann, and Jürgen Kirschner, *Direct and core-resonant double photoemis-*

-
- sion from Cu(001)*, Journal of Physics: Condensed Matter **22** (2010), no. 9, 092201.
- [WAT⁺87] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), no. 9, 908–910.
- [Wil96] Klaus Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger*, B.G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [Win05] Alexander Winkler, *Untersuchung der Deposit-Substrat Wechselwirkungen und des Oxidationsverhaltens von Nanopartikeln auf einem oxidischen Träger am Beispiel der Systeme Ni/Al10O13/NiAl(110) und Ge/Al10O13/NiAl(110)*, Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 2005.
- [WS33] E. Wigner and F. Seitz, *On the Constitution of Metallic Sodium*, Phys. Rev. **43** (1933), no. 10, 804–810.

