

Koinzidente Photoelektronenspektroskopie an Supraleitern

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe -Universität
in Frankfurt am Main

von
Stefan Voss
aus Köln

Frankfurt 2011
(D 30)

vom Fachbereich Physik der

Johann Wolfgang Goethe -Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Michael Huth

Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Dörner
Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking

Datum der Disputation:

Inhaltsverzeichnis

Kurzbeschreibung	1
Einleitung	3
1 Theorie	7
1.1 Orts- und Impulsraum	8
1.2 Das freie Elektronengas	13
1.3 Supraleitung	20
1.4 Fermi-Fläche	28
1.5 Photoemission	33
1.5.1 Das Drei-Stufen-Modell	33
1.5.2 Doppelphotoemission (DPE)	41
1.6 Photoemission von Cooper-Paaren	44
1.6.1 Anregung	44
1.6.2 Impulsaustausch mit dem Kristall	47
2 Experiment	53
2.1 Tiefe Temperaturen	54
2.2 Supraleitende Kristallproben	61
2.3 Photoemissionsanalysatoren	62
2.4 Detektor	63
2.5 Spektrometer	66
2.6 Magnetfeld	70
2.7 Datenaufnahme	75
2.8 Synchrotronstrahlung	77
2.9 Synchrotrone & Strahlrohre	82
2.10 Weitere Lichtquellen	85

2.11	Vakuumsystem	86
2.12	Weitere Analysemethoden	99
3	Datenanalyse	103
3.1	Flugzeiten	103
3.2	Ortsbild	107
3.3	Falsche Doppelereignisse	110
4	Ergebnisse: Einfachphotoemission	113
4.1	Einführung	114
4.1.1	Höher harmonische Strahlung und Filter	120
4.1.2	Auflösung	123
4.1.3	Untergrund	132
4.1.4	Die Wahl der Probe	139
4.2	Pb(111)	142
4.3	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	158
4.4	Ag (polykristallin)	167
5	Ergebnisse: Doppelphotoemission	169
5.1	Einführung	170
5.1.1	Untergrund	175
5.1.2	Detektortotzeit	178
5.2	Pb(111)	180
5.3	Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	189
5.4	Ag (polykristallin)	194
6	Ergebnisse: Supraleitung	197
6.1	Nachweis der Supraleitung	208
6.2	Modell und Theorie	210
	Zusammenfassung	215
A	Glossar	I
B	Bandstruktur	III
C	Meßergebnisse	V

C.1 Pb(111)	V
C.2 Bi(2212)	VIII
D Tabellen	XIII
Literaturverzeichnis	XXII
Tabellenverzeichnis	XXIII
Personen- und Sachregister	XXVIII
Lebenslauf	XXXIII

Kurzbeschreibung

Ziel der durchgeführten Experimente dieser Arbeit war es, den Versuch zu unternehmen, Cooper-Paare als Träger des supraleitenden Stroms direkt mit Hilfe des Photoelektrischen Effektes nachzuweisen. Die Methode der koinzidenten Photoelektronenspektroskopie zielt dabei auf den Nachweis von zwei kohärent emittierten Elektronen durch die Wechselwirkung mit einem Photon ab. Da elektrostatische Analysatoren typischerweise nur einen sehr kleinen Raumwinkel erfassen, was mit sehr geringen Koinzidenzraten einhergeht, ist im Zusammenhang mit dieser Arbeit ein Flugzeitprojektionsystem entwickelt worden, welches nahezu den gesamten Raumwinkel auf einem ortsauflösenden Detektor abbildet. Die zur Messung erforderliche gepulste Lichtquelle in Form von spezieller Synchrotronstrahlung ist so schwach eingestellt worden, daß nur vereinzelt Photonen auf die Probe gelangen konnten.

Spektroskopiert wurde neben Testmessungen an Silberschichten sowohl ein Blei-Einkristall als Vertreter der klassischen BCS-Supraleiter als auch einkristallines $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ aus der Gattung der Hochtemperatursupraleiter. Mit Anregungsenergien bis 40 eV konnte gezeigt werden, daß hinreichend glatte und saubere Oberflächen in der supraleitenden Phase innerhalb des Auflösungsvermögens von ungefähr 0.5 eV keine erkennbaren, signifikanten Unterschiede im Vergleich zur normalleitenden Phase aufweisen.

Neben diesen Untersuchungen ist weiterhin ausführlich die einfache Photoemission an den verschiedenen Proben und insbesondere im Falle des Bleikristalls behandelt, da hier keine vergleichbaren Resultate bekannt sind. Dabei wird der gesamte Impulsraum besprochen und die Fermi-Fläche als dreidimensionales Modell erstellt, mit dessen Hilfe die Meßergebnisse diskutiert werden.

In den theoretischen Beschreibungen sind verschiedene Modelle zur Cooper-Paar-Emission vorgestellt, wobei beispielsweise dem Impulsaustausch mit dem Kristall eine besondere Rolle beigegeben wird, da dieser bei direkten Anregungen nur über diskrete Gittervektoren erfolgen kann.

Einleitung

„Koinzidente Photoelektronenspektroskopie an Supraleitern“. Der Begriff Koinzidenz kommt aus dem Lateinischen und bedeutet *co* (zusammen) *in* (hinein) *cidere* (fallen), daß zwei Ereignisse für einen gewissen Bereich betrachtet, beispielsweise innerhalb einer kleinen Zeitspanne, gleichzeitig stattfinden. Walther Bothe ist 1954 mit dem Nobelpreis für Physik für die Entwicklung der Koinzidenzmethode ausgezeichnet worden.

Der (äußere) Photoelektrische Effekt ist 1839 von Alexandre Edmond Becquerel, damals 19 Jahre alt, zusammen mit seinem Vater entdeckt worden. Wird ein Metall (oder allgemein ein Festkörper) mit Licht beschienen, so können Elektronen aus diesem heraustreten und durch Messen ihrer Energie und Emissionswinkel spektroskopiert werden. Maßgebliche Experimente von Heinrich Hertz, Wilhelm Hallwachs und Philipp Lenard (1905 Nobelpreis) waren Grundlage für Einsteins Lichtquantenhypothese (1905), für welche er später (1921) mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde und die als Geburtsstätte der modernen Quantenmechanik betrachtet werden kann. Um diese Zeit ist auch 1911 der erstaunliche Effekt der Supraleitung von Heike Kamerlingh Onnes entdeckt worden, für die er neben anderen wichtigen Beiträgen 1913 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunktes verlieren manche Metalle vollständig ihren elektrischen Widerstand. Seitdem sind weitere vier Nobelpreise der Physik im Zusammenhang mit der Supraleitung vergeben worden.

Der Vorstellung nach basiert die Supraleitung auf sehr schwachgebundenen Elektronenpaaren (Cooper-Paare), die, zusammen als ein Quasiteilchen agierend, ihren Teilchencharakter so stark ändern (Fermionen zu Bosonen), daß sie dabei einen neuen materialumspannenden Zustand ausbilden, der als Ganzes auf äußere Veränderungen, wie beispielsweise Stromtransport durch Anlegen einer elektrischen Spannung, reagiert. Elektronische Zustände von Festkörpern, (wie auch von Atomen und Molekülen) können durch Photoemissionsexperimente (Photoelektronenspektroskopie) in geradezu prädestinierter Weise untersucht werden und es hat sich daher ein großes Forschungsfeld erschlossen, auf welchem vielseitig und erfolgreich gearbeitet wird. Bis auf wenige Ausnahmen wird dabei die Einteilchenanregung (Spektralfunktion) gemessen und interpretiert. Da die Supraleitung aus einem dynamischen Korrelationseffekt hervorgeht, ist ihr Einfluß auf das Einteilchenanregungsspektrum nur indirekter Natur. Wäre es aber nun möglich, das Zweiteilchenanregungsspektrum zu messen, so wäre umgekehrt die direkte Beobachtung von Cooper-Paaren auf einem Detektor vorstellbar. Dabei braucht sich weder die Anzahl an Elektronen noch deren Impulsverteilung im Festkörper zu ändern, denn allein die Selektion durch die Betrachtung von korrelierten Elektronen liefert den entscheidenden Unterschied. Der ehemals unerschlossene Korrelationsraum bietet den Schlüssel zur Unterscheidung zwischen den relativen Veränderungen.

Die koinzidente Photoelektronenspektroskopie oder in Bezug auf Festkörper kurz Doppelphotoemission (DPE) stellt eine relativ neue Methode zur Messung korrelierter Elektronen dar. Bei den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wird dafür Sorge getragen, daß innerhalb eines

Ereignisses immer nur einzelne Photonen in Wechselwirkung mit dem Festkörper treten und bezogen auf die Photoemission dementsprechend immer nur ein einzelnes Elektron durch die Absorption eines Photons angeregt wird. Trotzdem können zu einem gewissen Anteil zwei emittierte Elektronen nachgewiesen werden, was bereits eindeutig Korrelationseffekte sichtbar werden läßt, denn das zweite Elektron kann nur durch zusätzliche Wechselwirkungen emittiert worden sein. Der Korrelationsbegriff umfaßt in der Hinsicht einen weitläufigen Bereich, denn bei der eben gewählten Formulierung sind alle denkbaren und undenkbaren Wechselwirkungen enthalten. Elektron-Elektron-Stöße oder der Auger-Prozeß sind beispielsweise Wechselwirkungsmechanismen, die vermittelt eines Photons zu einer Elektronenpaaremission führen können. Die zu klärende Frage lautet: *Ist es möglich, im Korrelationsraum Cooper-Paare zu finden?* Zur Beantwortung dieser Frage muß technisches Neuland betreten werden und ein wesentlicher Teil dieser Arbeit beinhaltet apparative Entwicklungen. Aber auch bei der Interpretation der gemessenen Daten müssen neue Herangehensweisen und Vorstellungen entwickelt werden, um sich mit den neuen Größen des Korrelationsraumes befassen zu können.

Ohne den gesamten Korrelationsraum kennen zu müssen, kann ein entscheidender Vorteil genutzt werden. Die Cooper-Paar-Korrelation kann mit der supraleitenden Phase über das Regeln der Proben temperatur unter sonst gleichen Bedingungen ein- und ausgeschaltet werden, so daß nicht nach einer absoluten Größe oder Signatur gesucht werden braucht, sondern lediglich nach einer relativen Veränderung. Ein ähnlich gelagerter Fall ist der Auger-Prozeß, welcher durch die Wechselwirkung mit Kernzuständen erst bei einer bestimmten Anregungsenergie einsetzt, und der sich in diesem Sinne ebenfalls als manipulierbar durch die Wahl der Anregungsenergie erweist, allerdings mit dem Unterschied, daß eine Temperaturveränderung einen viel kleineren Gesamteinfluß (d.h. bezüglich aller Korrelationen) bewirkt, als das Verändern der Anregungsenergie – die meisten Effekte zeigen eine Energieabhängigkeit und sind temperaturunabhängig.

Bis heute sind keine vergleichbaren Experimente an Supraleitern veröffentlicht worden und nur ganz vereinzelt Doppelphotoemissionen an Oberflächen von nicht supraleitenden Kristallen untersucht worden. Stünde durch die Entwicklung einer direkten Cooper-Paar-Nachweismethode diese zur systematischen Untersuchung verschiedener Supraleiter zur Verfügung, könnten entscheidende Beiträge zur Beantwortung vieler offener Fragen, insbesondere bei der Behandlung von Hochtemperatursupraleitern, geleistet werden. Letztere zeigen in vieler Hinsicht ein außergewöhnliches Verhalten, beispielsweise durch die Ausbildung einer für die Supraleitung charakteristischen Energielücke im nicht supraleitenden Zustand (Pseudo-Gap), die vielleicht auf eine für die Supraleitung nicht ausreichende Dichte von gepaarten Elektronen zurückzuführen ist (preformed pairs).

Auch wenn das Ziel dieses Grundlagenforschungsbeitrages rein wissenschaftlichen Interessen gilt, kann natürlich ein besseres Verständnis über die grundwirkenden Naturphänomene zu späteren Innovationen führen. Der Mensch versteht es mit immer wachsender Geschicklichkeit, neue Materialien aus den von der Umwelt zur Verfügung gestellten Stoffen (oder sogar Elementarteilchen) durch Umsortierung (Verkleinerung der Entropie) zu gewinnen. Gelänge es dabei, einen Supraleiter herzustellen, der bereits bei Zimmertemperatur diese Eigenschaft aufweist, so wäre das Spektrum der technischen Anwendungsmöglichkeiten immens. Aber auch trotz der noch nötigen, aufwendigen Kühlverfahren, werden Supraleiter bereits heute kommerziell genutzt. Etwa an Stellen, wo eine hohe Stromdichte transportiert werden muß und, infrastrukturell bedingt, nicht ausreichend Platz für alternative Kabelschächte oder Überlandleitungen zur Verfügung steht (Manhattan, NY) oder um hohe Magnetfelder mit stromdurchflossenen Spulen zu realisieren (Kernspintomographen, Teilchenbeschleuniger). Auch können sehr genaue Meßgeräte (SQUIDS) für magnetische Felder und

Wechselwirkungen hergestellt werden, oder der Schwebeeffekt in Magnetfeldern (Diamagnetismus) kann für reibungsfreie Lager oder sogar in der Magnetschwebetechnik Verwendung finden.

Im Verlauf dieser Arbeit wird zunächst auf einer einfachen Basis der theoretische Hintergrund für die Beschreibung von Festkörpern und der Photoemission, zusammen mit ausgewählten Eigenschaften der supraleitenden Phase vorgestellt, bevor am Ende des Kapitels eigene Betrachtungen für die Doppelsemission von Cooper-Paaren aufgeführt werden. Anschließend wird z.T. aufgrund des neuen Meßverfahrens ausführlich auf die experimentellen Gegebenheiten und Entwicklungen sowie auf die Datenanalyse eingegangen.

Die erzielten Ergebnisse sind zusammen mit deren Diskussion in drei Kapitel unterteilt, die jedes für sich genommen wissenschaftlich neue Erkenntnisse enthalten: „Einfachphotoemission“, „Doppelsemission“ und diese speziell bezogen auf die „Supraleitung“. Das Glossar und Inhaltsverzeichnis beschließen die Arbeit.

Kapitel 1

Theorie

Wenngleich sich Menschen seit jeher mit ihrer Umwelt und deren physikalischen Eigenschaften auseinandersetzen, liegt die Geburtsstunde der aus der Atomphysik hervorgegangenen Festkörperphysik, wie sie heute betrachtet wird, im frühen 20. Jahrhundert mit der Entdeckung der Röntgenstrahlbeugung an Kristalloberflächen, die viele früheren Vermutungen und Hinweise auf die Zurückführbarkeit der makroskopischen Regelmäßigkeit eines Kristalls auf die regelmäßige Anordnung identischer atomarer Bausteine eindrucksvoll bestätigte (Max von Laue, Nobelpreis 1914). Allgemein ausgedrückt handelt es sich bei einem Kristall um einen anisotropen, homogenen Körper, der aus einer periodisch angeordneten Struktureinheit besteht. Diese wird auch als Einheitszelle und deren Anordnung als Kristallgitter bezeichnet. Bekannt waren bereits (seit 1891) alle 230 mathematisch möglichen kristallographischen Raumgruppen, bezogen auf drei Dimensionen, welche in sieben Kristallsysteme und 14 Gittertypen (Bravaisgitter) unterteilt werden. Die Klasse der kubischen Kristallsysteme enthält beispielsweise drei der 14 Bravais-Gittertypen, von denen verschiedene Eigenschaften für die drei Vertreter in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. Neben Kristallen gibt es auch amorphe Festkörper, die keine innere Ordnung aufweisen (z.B. Glas) und Quasikristalle, bei denen es sich um geordnete Strukturen handelt, die aber keine dreidimensionale Translationssymmetrie besitzen und aus unterschiedlichen Einheiten aufgebaut sein können.

Die in der Tabelle ausgewählten Eigenschaften beziehen sich sämtlich auf den sogenannten

	sc	bcc	fcc
Volumen der gebräuchlichen Einheitszelle	a^3	a^3	a^3
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitszelle	1	2	4
Anzahl der Gitterpunkte pro Einheitsvolumen	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$
Abstand zweier nächster Nachbarn	a	$\frac{\sqrt{3}}{2} a$	$\frac{1}{\sqrt{2}} a$
Anzahl der nächsten Nachbarn	6	8	12
Abstand zum übernächsten Nachbarn	$\sqrt{2} a$	a	a
Anzahl der übernächsten Nachbarn	12	6	6
Volumen der primitiven Zelle	a^3	$\frac{1}{2} a^3$	$\frac{1}{4} a^3$
Packungsverhältnis	0.52	0.68	0.74

Tabelle 1.1: Charakteristische Eigenschaften der kubischen Gitter: sc = einfach kubisch (simple cubic), bcc = raumzentriert (body-centered cubic), fcc = flächenzentriert (face-centered cubic), a bedeutet die Kantenlänge des Würfels (vgl. Abb. 1.2)

Ortsraum, der mit dem Erfahrungsraum der Umwelt des Menschen identisch ist. Lediglich die Größenskala im Nanometerbereich bei der Betrachtung atomarer Strukturen realer Kristalle – die tabellierten Eigenschaften gelten allgemein für beliebige Größenskalen – entzieht sich dem Erfahrungsbereich des Menschen. Neben dem vertrauten Ortsraum zeigt sich in der quantenmechanischen Welt, in der die Unschärferelation nicht vernachlässigbar ist, Welle- und Teilchenidentität vermischen, Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten einem Modellbild am besten entsprechen, eine andere Betrachtung als elementar: Der Impulsraum.

1.1 Orts- und Impulsraum

Immer wieder werden physikalische Phänomene zunächst vorhergesagt und erst später experimentell nachgewiesen. Solche Ereignisse zeugen oftmals von einem hohen physikalischen Verständnis und basieren auf gut funktionierenden Modellen zur Beschreibung bereits bekannter Phänomene. So manifestiert sich zum Beispiel in der Formulierung: „Ohne Quantenphysik keine Festkörperphysik“ die Tatsache, daß fundamentale quantenmechanische Erkenntnisse für die Beschreibung und für das Verständnis der Mehrzahl aller Festkörpereigenschaften von essentieller Wichtigkeit sind. Als hierbei besonders bedeutsam zeigten sich der Welle-Teilchen-Dualismus und die Unschärferelation zwischen Ort und Impuls bzw. zwischen Energie und Zeit.

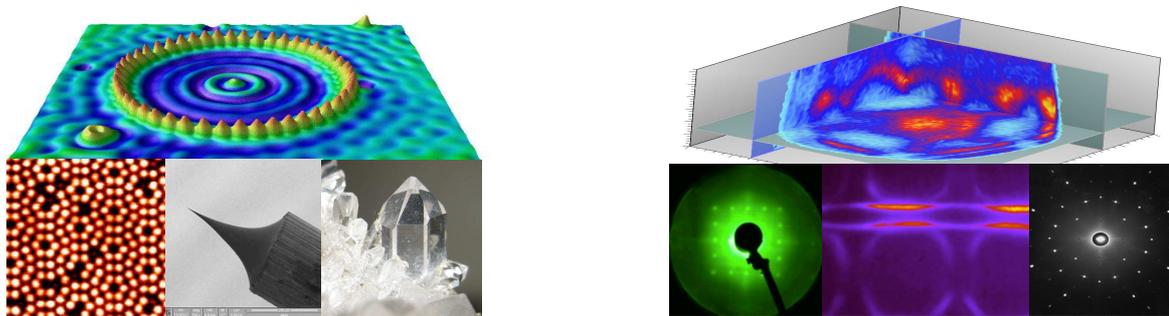


Abb. 1.1: Beispiele für den Ortsraum (links) und den Impulsraum (rechts) verschiedener Festkörper. Bild links, oben: Fe-Atome auf einer Cu(111) Oberfläche. Die mit Hilfe eines Rastertunnelmikroskops hergestellte und aufgenommene Anordnung zeigt stehende Wellen der Ladungsverteilung, ähnlich einer quantenmechanischen Wellenfunktion (IBM); darunter: Rastertunnelmikroskopische Aufnahme (Ausschnitt etwa 10×10 nm) von Si(111) (STM), die Spitze eines Rastertunnelmikroskops aus Wolfram (Millunchick) und eine makroskopische Kristallstruktur. Bild rechts, oben: Bandstruktur und Parallelimpulse eines Pb(111)-Kristalls; darunter: LEED-Bild (Low Energy Electron Diffraction) eines dünnen $SrRuO_3$ -Films (Shin u. a. (2004)), die Fermi-Fläche des Hochtemperatursupraleiters $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ (Fournier u. a. (2010)) und ein Röntgendiffraktionsbild nach dem Laue-Verfahren (Lau).

Im Ortsraum lassen sich vor allem Eigenschaften diskutieren, die im direkten Zusammenhang mit der Gitterstruktur stehen, während der Impulsraum besonders bei Wechselwirkungen im Festkörper in Erscheinung tritt und eher die aus dem Ortsgitter resultierende elektronische Struktur berücksichtigt. In Abbildung 1.1 ist eine kleine Auswahl an Bildern den beiden Räumen zugeordnet. Als Bindeglied zwischen dem makroskopischen Erscheinungsbild, hier als Beispiel das eines Bergkristalls, und der elementaren Struktur auf atomarer Ebene, dient besonders eindrucksvoll das Rastertunnelmikroskop (STM: Scanning Tunneling Microscope), bei welchem durch Anlegen einer Spannung zwischen einer sehr feinen Spitze (siehe Abb. 1.1 links, unten in der Mitte) und der Probe ein meßbarer Tunnelstrom erzeugt wird, der nach systematischem Rastern der Oberfläche ein Bild

der Elektronendichte liefert. Wie bei optischen Mikroskopen oder auch bei Elektronenmikroskopen wird dabei der Ortsraum (Realraum) abgebildet.

Im Gegensatz dazu bedarf es eines Reaktionsmikroskops, um Details des Impulsraumes zu erfahren. Dieses kann entweder so geartet sein wie jenes, welches mit den Experimenten im Zusammenhang steht, die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt wurden, oder ganz anderer Natur sein. Gemein ist ihnen, daß dabei kleine Teilchen (bzw. Wellen) wie Neutronen, Elektronen, Photonen, Myonen . . . als Wechselwirkungs sonden auf oder durch die Probe geschossen und dann entweder direkt oder indirekt gemessen werden. Dabei sind auch Übergänge von einer Teilchensorte auf eine andere vorstellbar, wie es im hier experimentell angewendeten Beispiel der Photoemission auch tatsächlich der Fall ist (Photonen dienen als Sonden und Elektronen werden nachgewiesen, Abb. 1.1 rechts oben und unten in der Mitte). Ältere und bewährte standardisierte Verfahren zur Strukturanalyse von Kristallen sind beispielsweise die Beugung von Photonen (Abb. 1.1, rechts unten rechts) und die Beugung von Elektronen (Abb. 1.1, rechts unten links).

Jeder Kristallstruktur sind beide Räume gleichermaßen inne. Der Ortsraum basiert dabei auf den Bravais-Gittern, also das reale Gitter im dreidimensionalen Raum, der Impulsraum, oder auch Fourier-Raum genannt, auf dem sogenannten reziproken Gitter, welches ebenso durch wiederholende Translationen einer zugeordneten Einheitszelle aufgebaut ist. Die beiden unterschiedlichen Gitter sind über eine bestimmte Abbildungsvorschrift ineinander überführbar und die Einheitszellen können daraus konstruiert werden. So wird beispielsweise aus einem kubisch-flächenzentrierten Gitter (fcc) im Fourier-Raum ein kubisch-raumzentriertes reziprokes Gitter und umgekehrt. Um von den primitiven Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 , die das reale Gitter aufspannen, zu den primitiven Vektoren \vec{b}_1 , \vec{b}_2 und \vec{b}_3 , die das reziproke Gitter aufspannen, zu gelangen, wird die folgende Abbildungsvorschrift verwendet:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) ; \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) ; \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) , \quad (1.1)$$

wobei V das Volumen als Spatprodukt der primitiven Vektoren bedeutet: $V = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$. Vektoren im Kristallgitter haben die Dimension [Länge], während Vektoren im reziproken Gitter die Dimension [Länge⁻¹] aufweisen. Abbildung 1.2 zeigt beide Gitter, links die gebräuchliche Einheitszelle, welche der räumlichen Vorstellung am dienlichsten ist, jedoch mehr Atome beinhaltet, als minimal zur reproduktiven Translation notwendig sind, und rechts die erste Brillouin-Zone als das im Impulsraum zu einem Gitterplatz zugehörige Volumen.

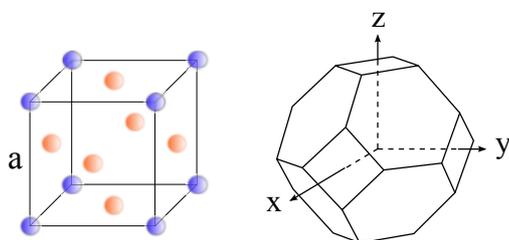


Abb. 1.2: Die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur als gewöhnliche Einheitszelle im Ortsraum (links) und als primitive Einheitszelle in Form der ersten Brillouin-Zone im dazugehörigen Impulsraum (rechts).

In Abbildung 1.3 (links) ist nochmal die gebräuchliche Zelle des kubisch-flächenzentrierten Gitters dargestellt, wobei die schwarzen Kugeln die Eckpunkte der kubischen Geometrie darstellen und blau die zusätzlich mittig auf jeder der sechs Würfflächen sitzenden Atome bedeuten. Im zweiten Bild ist rot die schiefwinkelige primitive Einheitszelle (ein Parallelepiped) hervorgehoben,

die aus fünf flächenzentrierten Atomen, zwei Eckpunktatomen der kubischen Struktur sowie eines flächenzentrierten Atoms aus der oberen Würfel­fläche der rechts angrenzenden gebräuchlichen Nachbarzelle besteht. Ihr Volumen ist ebenso groß wie das der im dritten Bild gezeigten primitiven Einheitszelle, welche ebenfalls aus sechs flächenzentrierten Atomen und zwei Eckpunkten aufgebaut ist, jedoch schmaler und länger als die erstbeschriebene ist.

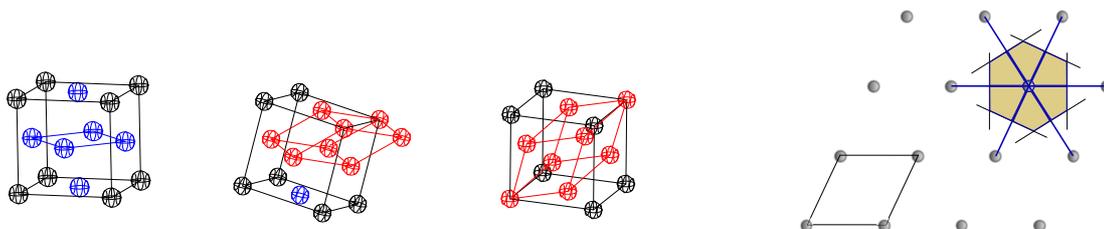


Abb. 1.3: „gebräuchliche Einheitszelle“ (links) und zwei primitive Einheitszellen als rot hervorgehobenes Rhombeder (mitte) der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc) im Ortsraum. Rechts die Konstruktion der ersten Brillouin-Zone in zwei Dimensionen, entsprechend einer Schnittebene durch das dreidimensionale reziproke fcc-Gitter. Die kleinste Fläche, die von den Mittelsenkrechten der Strecken, die von einem zentralen Gitterpunkt zu benachbarten Gitterpunkten gehen, eingeschlossen wird, ist die erste Brillouin-Zone bzw. das kleinste Volumen, welches vollständig aus den von Mittelsenkrechten gebildeten Ebenen begrenzt wird.

Werden, wie rechts in der Abbildung 1.3 zweidimensional gezeigt, in einem Gitter die Mittelsenkrechten der Gittervektoren, also der Verbindungslinie zweier besetzter Gitterplätze, gebildet und mit diesen rechtwinklig Ebenen gespannt, so entsteht im Gitter des Ortsraumes die Wigner-Seitz-Zelle und im reziproken Gitter des Impulsraumes die erste Brillouin-Zone als kleinstmögliches Volumen. Dabei wird ein Gitterplatz als Ursprung gewählt und alle nahegelegenen Gittervektoren werden zur Konstruktion verwendet, bis das Hinzufügen jeder weiteren mittelsenkrechten Ebene das entstehende Volumen nicht weiter zu verkleinern imstande ist. Durch systematisches Verschieben der Wigner-Seitz-Zelle bzw. der ersten Brillouin-Zone als primitive Einheitszellen ihrer zugrundeliegenden Gitter wird demnach der ganze Raum ohne Lücken und ohne Überlappung ausgefüllt. Es handelt sich sowohl bei der aus den primitiven Vektoren aufgespannten Zelle, welche in den Darstellungen als rotes Parallelepiped erscheint, als auch bei der durch Konstruktion der Mittelsenkrechten entstandenen Zelle, in beiden Fällen um primitive Einheitszellen, von denen die letztere außerdem volle Punktsymmetrie aufweist und daher häufigere Anwendung findet. Die Menge der beschriebenen Ebenen, welche die reziproken Gittervektoren senkrecht in der Mitte schneiden, werden für die Theorie der Wellenausbreitung im Kristall eine besondere Rolle spielen, da die Beugungsbedingung für eine Welle immer genau dann erfüllt ist, wenn der Wellenvektor vom Ursprung aus bis zu einer der begrenzenden Ebenen reicht, also bis an den Rand der Brillouin-Zone. In dieser Arbeit steht der Impulsraum im Mittelpunkt der Messungen, theoretischen Beschreibungen und Diskussionen, da es sich bei der Supraleitung um einen Korrelationseffekt zwischen bestimmten Elektronen des Festkörperkollektivs handelt. Die Bewegung, wie auch die Bewegungsfreiheit der Elektronen ist dabei entscheidend, weshalb sich die Betrachtungen im Impulsraum geradezu prädestinieren.

Kristallstruktur im Impulsraum

Kristallisiertes Blei weist eine kubisch-flächenzentrierte Struktur auf. Aus dem schiefwinkligen reziproken Gitter (Abb. 1.3) kann durch Bilden der mittelsenkrechten Ebenen von den kürzesten Gittervektoren die erste Brillouin-Zone konstruiert werden, wie sie bereits in Abbildung 1.2 gezeigt

wurde – die zweidimensionale Konstruktion aus Abb. 1.3 entspricht einer bestimmten Schnittebene durch die (bzw. an der) dreidimensionale Brillouin-Zone. So wie ein Kristall im Ortsraum an verschiedenen Stellen längs oder quer, und unter beliebigem Winkel diagonal durchgeschnitten werden kann, wodurch dabei verschiedene Oberflächenstrukturen zum Vorschein kommen können, so entstehen ebenso viele Schnittvarianten im Impulsraum durch die Brillouin-Zone, welche allesamt durch die Millerschen Indizes eindeutig mit den drei Vektoren festgelegt werden können. Bei dem untersuchten Bleikristall handelte es sich, bezogen auf die kubische Struktur im Ortsraum, um eine diagonal unter 45° geschnittene Probe, die daher als Pb(111) abgekürzt wird. Bei dieser Schnittvariante kommen in der Mitte der Brillouin-Zone regelmäßige aneinandergrenzende Sechsecke zu liegen, die bereits in der Abbildung 1.3 konstruiert wurden. Für die weiteren Betrachtungen soll außerdem, wie in Abbildung 1.4 gezeigt, ein spezieller Schnitt durch die Mitte der Brillouin-Zone, deren regelmäßiges Sechseck dann als [111]-Oberfläche nach oben zeigt, konstruiert werden, um auch die senkrechten Impulskomponenten gut darstellen zu können.

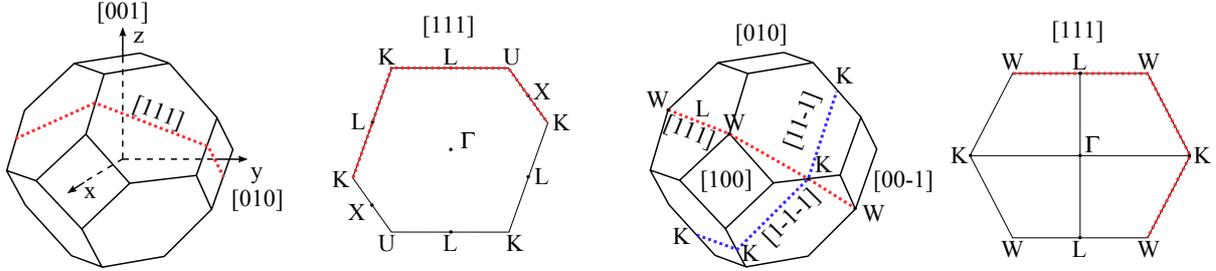


Abb. 1.4: Links: Die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters aufgeschnitten in der ΓLUX -Ebene (Sechsecke haben L -Punkte in der Mitte, Vierecke haben X -Punkte in der Mitte, der Γ -Punkt liegt in der Zonenmitte). Rechts: analoge Darstellung für die ΓLWK -Ebene. Die blau ange deutete Schnittebene entspricht der in Abbildung 1.3 ganz rechts bereits gezeigten.

Abgeleitet von den kürzesten Vektoren im reziproken Raum

$$\mathbf{G}_{1\dots 8} = \frac{2\pi}{a} (\pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z}) ; |\mathbf{G}_1| = 2.1981 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.2)$$

$$\mathbf{G}_{9\dots 14} = \frac{2\pi}{a} (\pm 2\hat{x} ; \pm 2\hat{y} ; \pm 2\hat{z}) ; |\mathbf{G}_9| = 2.5381 \text{ \AA}^{-1} \quad (1.3)$$

mit der Gitterkonstanten $a(\text{Pb}) = 4.951$, die zwar nicht zur Konstruktion benötigt wird, später aber die richtige Skalierung des Impulsraumes gewährleistet, lassen sich die Winkel in der ΓLUX -Schnittebene durch $\angle LUX = 180^\circ - \sin^{-1}(\sqrt{2}/\sqrt{3}) = (180 - 54.73)^\circ$ und $\angle LKL = 180^\circ - 2 \cdot \cos^{-1}(\sqrt{2}/\sqrt{3}) = (180 - 70.53)^\circ$ berechnen (die ersten acht \mathbf{G} -Vektoren müssen mit $\sqrt{3}$ faktorisiert werden, da sie auf den Diagonalen des Koordinatensystems liegen). Der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden kurzen Stücken \overline{UXK} – diese entsprechen zwei der sechs viereckigen Begrenzungsflächen der Brillouin-Zone im dreidimensionalen Bild – ist gleich der Kantenlänge der Einheitszelle im reziproken Raum $\overline{X\Gamma X} = \frac{4\pi}{a}$. Der Abstand zwischen jeweils zwei gegenüberliegenden längeren Stücken \overline{ULK} beträgt $\overline{L\Gamma L} = \sqrt{3} \frac{2\pi}{a} = \mathbf{G}_1$. Aus diesen Informationen läßt sich, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, die Brillouin-Zone in der gewünschten Schnittebene konstruieren.

Analog soll noch der ΓLWK -Schnitt konstruiert werden, wozu zunächst ein Winkel zwischen dem Mittelpunkt einer Begrenzungsfläche und dem Mittelpunkt auf einer Begrenzungsseite bezogen auf

den Γ -Punkt benötigt wird. Der Winkel $\angle UTX$ kann beispielshalber über den Zusammenhang $\frac{\overline{\Gamma X}}{\overline{\Gamma L}} = \frac{\cos(\angle UTX)}{\cos(\angle UTL)}$ gefunden werden, wobei $\overline{\Gamma L} = \frac{1}{2}\overline{L\Gamma L} = 1.1$ und $\overline{\Gamma X} = \frac{1}{2}\overline{X\Gamma X} = 1.27 = \mathbf{G}_1$ aus der vorherigen Konstruktion bereits bekannt ist: $\angle UTX = 19.465^\circ$ und $\angle UTL = 35.265^\circ$.

Der Längsschnitt \overline{KLU} durch die Mitte der sechseckigen $[111]$ -Oberfläche, wie er bereits in der ΓLUX -Konstruktion dargestellt war, errechnet sich mit $\overline{KLU} = 2\overline{\Gamma L} \tan(\angle UTL) = 1.554$. Zuletzt wird noch die Diagonale durch die $[111]$ -Oberfläche der Brillouin-Zone benötigt, für die $\overline{WLW} = \frac{\overline{KLU}}{\cos(30^\circ)} = 1.7944$ gilt, und die Diagonale in der Mitte der Brillouin-Zone $\overline{KTK} = 2.9308$ mit Hilfe von $\overline{KT} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{G}_9}{\cos(30^\circ)}$.

Der untersuchte Bleikristall war derart geschnitten, daß die $[111]$ -Ebene parallel zur Oberfläche nach oben zeigte. Werden in der Darstellung 1.4 weitere Brillouin-Zonen periodisch in alle Gitterrichtungen, d.h. entlang der mit Atomen besetzten Achsen, hinzugefügt, so wächst der dreidimensionale Impulsraum im dadurch entstehenden periodischen Zonenschema weiter an. Letztlich beinhaltet eine Brillouin-Zone bereits die vollständige Information über die Kristallstruktur, sowohl vermittelt ihrer Form, was den Aufbau im Ortsraum anbelangt, als auch ihrem Inhalt entsprechend die volle Zustandsverteilung und Bandstruktur, so daß im periodisch aufgebauten Kristall sich diese Struktur lediglich regelmäßig fortsetzt. Obgleich eine Zone den gesamten Kristallaufbau widerspiegelt, können Betrachtungen im periodischen Zonenschema sehr hilfreich sein, weshalb in der Abbildung 1.5 als Orientierungshilfe ein paar ausgewählte Schnittebenen sowie eine vollständige Projektion durch den Impulsraum dargestellt sind.

Der Impulsraum eines Kristalls beinhaltet durch die positiven Ladungen der Kristallatome (sowie elektronischen Abschirmeffekten) eine Potentialstruktur, deren Periodizität mit den Brillouin-Zonen einhergeht. Elektronen werden durch dieses Potential gebunden und weisen daher ebenso eine Brillouin-Zonen-periodische Zustandsverteilung auf. Bevor die Impulsraumstruktur der untersuchten Proben genauer erläutert wird, folgen zunächst einige Betrachtungen über die Energie-Impuls-Beziehungen von Elektronen in Kristallpotentialen.

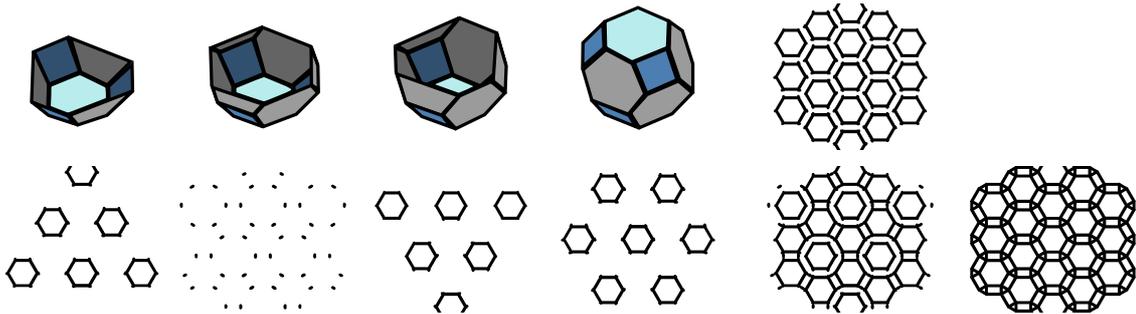


Abb. 1.5: Planare Schnitte durch den periodischen Impulsraum, bzw. durch das periodische Zonenschema, wobei sich die Brillouin-Zonen zu allen Seiten angrenzend fortsetzen (vgl. Abb. 1.3 rechts). Um jede Zonenmitte (graue Kugel) im schiefwinkligen Gitter erstreckt sich eine Brillouin-Zone (ockerfarben), von denen im Bild jedoch nur eine einzige eingezeichnet ist. Die obere Darstellung in den ersten vier Spalten zeigt die jeweilige Schnittfläche durch die dreidimensionale erste Brillouin-Zone, wobei die $[111]$ -Ebene (hellblau) nach oben zeigt. Die darunter gezeigte Sequenz entspricht einer Sicht von oben auf die Schnittebene im periodischen Zonenschema. Die erste Spalte schneidet die im Ursprung befindliche Brillouin-Zone, bezogen auf das periodische Zonenschema ist das die in der Bildmitte sitzende, durch die KWL-Ebene unterhalb des Γ -Punktes, die zweite Spalte durch den Gammapunkt (KKK-Ebene), die dritte Spalte zeigt die LWK-Ebene (gespiegelte KWL-Ebene) und die vierte schließlich die $[111]$ -Grenze der Brillouin-Zone (KWLÜ-Ebene). Die vorletzte Spalte zeigt unten die Überlagerung der vier ersten Schnittebenen und oben entsprechend ohne die Ebene durch den Γ -Punkt. Das Bild ganz rechts zeigt die Projektion des gesamten periodischen Zonenschemas.

1.2 Das freie Elektronengas

Könnten sich Elektronen in drei Raumrichtungen frei von jeder Wechselwirkung bewegen, was angenähert beispielsweise in einem realen metallischen Objekt im Leitungsband der Fall ist, so wird wegen der Analogie zu den frei beweglichen Molekülen eines Gases, von einem freien Elektronengas (FEG) gesprochen, obgleich es sich um kein Gas im eigentlichen Sinne handelt.

Wird ein Festkörper sukzessiv aus einzelnen Atomen aufgebaut, können sich folgende Betrachtungen dem Verständnis dienlich erweisen. Zunächst wird ein einzelnes Atom betrachtet. Abbildung 1.6 links zeigt das eindimensionale $1/r$ -Potential des Coulombfeldes einer Punktladung (hier der Atomkern) mit zwei gebundenen Elektronen, deren Energieniveaus als Linien dargestellt sind.

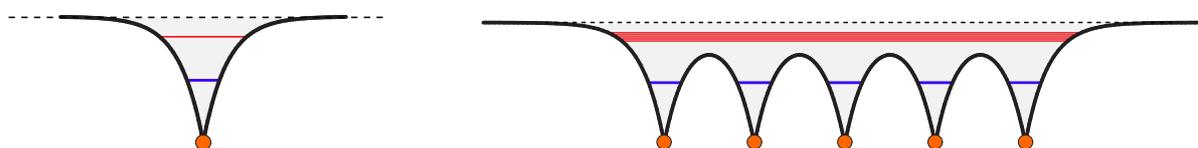


Abb. 1.6: Links: Eindimensionales Potentialmodell eines Atoms. Der Atomkern in der Kreismitte sitzend bildet den tiefsten Punkt des $1/r$ -Coulomb-Potentials. Zwei gebundene elektronische Zustände sind als farbige Linien dargestellt. Rechts: Eindimensionales Modell eines aus fünf Atomen zusammengesetzten Festkörpers. Die oberen Linien (rot) bilden das Leitungsband, die unteren (blau) stellen lokalisierte Elektronen dar.

Exemplarisch soll das Element Natrium (Na) näher betrachtet werden. Im atomaren Grundzustand besteht die Atomhülle aus elf Elektronen, von denen zwei die innerste (K-)Schale voll besetzen, acht die nächst höher gelegene (L) vollständig auffüllen und ein weiteres auf der dritten (M-)Schale liegt. Die zehn Elektronen der abgeschlossenen K- und L-Schale bilden zusammen mit dem Atomkern den stabilen Atomrumpf, wohingegen das Valenzelektron auf der äußersten Schale an chemischen Reaktionen teilhaben kann. Die Bindungsenergie der Elektronen auf der K-Schale liegt bei etwa 1 keV, auf der L-Schale dagegen lediglich bei etwa 60 eV für den s -Zustand und 30 eV für die beiden p -Zustände. Das Valenzelektron ist mit etwa 5 eV in einem $3s$ -Zustand gebunden und wird im Festkörperverbund zu einem Leitungselektron, welches dann das gleichnamige $3s$ -Leitungsband auffüllt. Das geschieht, wenn Atome so dicht zusammenrücken, daß die Potentialbarrieren zwischen benachbarten Atomen niedriger werden, als die Bindungsenergien der entsprechenden Zustände (Abbildung 1.6). Als Folge dessen verlieren die einzelnen Elektronen ihre ursprüngliche Zugehörigkeit zu einem bestimmten Ion und können sich fortan frei durch den so gebildeten Festkörper bewegen. Wie bei Molekülbindungen, bei denen sich zwei oder mehr Atome dieselben Elektronen teilen und sich Orbitale überlappen bzw. neu formieren oder auch hybridisieren, halten auch hier die austauschbaren Elektronen den Festkörper zusammen. Neben solchen metallischen Bindungstypen existieren auch Van der Waals-gebundene Festkörper (Edelgaskristalle), ionisch gebundene mit abgeschlossenen Schalen (NaCl), kovalente Kristalle wie Diamanten (gerichtete klassische Elektronenpaarbindung) und über Wasserstoffbrücken gebundene Moleküle wie H_2O (Eis).

Bei der Bildung eines Elektronensees durch freie Elektronen einer metallischen Verbindung verbietet das für Fermionen geltende Pauli-Prinzip dabei, daß mehr als ein Elektron denselben Zustand bevölkert, was eine Aufspaltung der Energieniveaus, wie in Abbildung 1.6 angedeutet, zur Folge hat. Die stärker gebundenen Elektronen bleiben unterhalb der Potentialbarrieren und somit auch weiterhin ihrem entsprechenden Kern zugeordnet. Diese lokalisierten Zustände werden als Kernzustände (core level, CL) bezeichnet.

Für Elektronen, die sich das Leitungsband teilen und sich frei im Festkörper bewegen können, gilt die Schrödinger-Gleichung $i\hbar\dot{\psi} = \hat{H}\psi$. Wird der Hamiltonoperator \hat{H} und die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion ψ ausgeschrieben, kann die Gleichung mit dem Potential V , der reduzierten Planckkonstante \hbar und der Elektronenmasse m etwas einsichtiger formuliert werden:

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\Delta - V(\vec{r}, t)\right)\psi = 0. \quad (1.4)$$

Es handelt sich um eine lineare (es gilt somit das Superpositionsprinzip), homogene, partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung ohne konstante Koeffizienten $V(\vec{r}, t)$, die analytisch nicht lösbar ist. Des weiteren ist sie dem Wesen nach komplexer Natur (*i*) und stellt durch die Zeitabhängigkeit eine Evolutionsgleichung dar.

Für die Beschreibung der Energiezustände freier Elektronen (im Festkörper oder generell) ist das Potential $V = 0$ und es genügt die stationäre Schrödinger-Gleichung, so daß aus dem allgemeinen Fall (Gleichung 1.4) die zeitunabhängige Eigenwertgleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

folgt. Ebene Wellen

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.6)$$

lösen die Differentialgleichung und durch Einsetzen folgt als Lösungsbedingung der Energieeigenwert $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ in Form der Dispersionsrelation als feste Beziehung zwischen Energie und Impuls der freien Elektronen. Ein freies Elektron, beschrieben durch eine ebene Welle, ist räumlich nicht lokalisiert und über den ganzen Raum bzw. Festkörper verteilt. Es besitzt eine feste Energie und einen über die Dispersionsrelation definierten Impulsbetrag.

Für das eindimensionale Beispiel in der Abbildung 1.6 werden aufgrund des Pauli-Prinzips fünf verschiedene Wellenfunktionen $\psi_{\vec{k}}(x)$ benötigt, um pro Atom ein freies Elektron im Verbund unterbringen zu können. Es sei der Abstand zweier benachbarter Atomrümpfe 2π und L die Länge des Festkörpers. Die Bedingung für das Kastenpotential lautet dann

$$V = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 < x < L \\ \infty, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.7)$$

Auf die x -Achse beschränkt und umgestellt folgt aus Gleichung 1.5:

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0. \quad (1.8)$$

Als Lösungsansatz der linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten wird folgende Wellenfunktion gewählt:

$$\psi(x) = \alpha^+ e^{ikx} + \alpha^- e^{-ikx}. \quad (1.9)$$

Auch hier folgt naturgemäß $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ durch Einsetzen und Ausdifferenzieren. Unter Berücksichtigung der gewählten Randbedingungen $\psi(0) = 0$ und $\psi(L) = 0$ (vgl. 1.7) gilt für die Wellenfunktion $\psi(x)$ (1.9) zusätzlich

$$0 = \alpha^+ + \alpha^- \quad (1.10)$$

$$0 = \alpha^+ e^{ikL} + \alpha^- e^{-ikL}. \quad (1.11)$$

Wird dieses lineare Gleichungssystem durch eine Koeffizientenmatrix

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ e^{ikL} & e^{-ikL} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{bmatrix} = 0 \quad (1.12)$$

dargestellt, so läßt sich die Lösbarkeit und Lösungsbedingung mittels der Determinantenbildung $e^{-ikL} - e^{ikL} = 0$ bestimmen. Mit der Eulerschen Formel $\sin(\phi) = \frac{1}{2i}(e^{i\phi} - e^{-i\phi})$ folgt zunächst

$$-2i \sin(kL) = 0. \quad (1.13)$$

Diese Gleichung ist für diskrete k -Werte erfüllt: $k = 0; \pm \frac{\pi}{L}; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{3\pi}{L}; \dots$, wobei die positive und negative Lösung eines k -wertes linear voneinander abhängig sind. Klassisch betrachtet liefere das Teilchen eines Zustandes immerzu mit einer bestimmten konstanten Geschwindigkeit zwischen den Potentialwänden hin und her, wobei sein Impuls vom Betrag her gleich bliebe, bei jeder Umkehr aber unter Änderung seines Vorzeichens total reflektiert würde. Mit der Dispersionsrelation lauten die Energieeigenwerte dann

$$E = \frac{n^2}{2m} \left(\frac{\hbar\pi}{L} \right)^2; \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad (1.14)$$

Für die Wellenfunktion (Gleichung 1.9) selber gilt mit Bedingung 1.10 und der Eulerschen Formel

$$\psi(x) = 2ia^+ \sin(kx). \quad (1.15)$$

Die absolute Phase $A = 2ia^+$ der Wellenfunktion ist nicht meßbar und invariant gegenüber den Erwartungswerten. Sie kann daher ohne Einschränkung der Allgemeinheit als reell angenommen werden. Zuletzt fehlt noch die Normierung der Wellenfunktion gemäß

$$1 = \int \psi\psi^* dx = |A|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx. \quad (1.16)$$

Mit der Substitution $\frac{n\pi}{L}x = y(x)$ und der entsprechenden Ergänzung des vorziehbaren Faktors $\frac{L}{n\pi} = y'$ folgt schließlich unter Berücksichtigung der Integrationsgrenzen $y(L)$ und $y(0)$

$$|A|^2 \frac{L}{n\pi} \int_0^{n\pi} \sin^2(y) dy = |A|^2 \frac{L}{n\pi} \frac{1}{2} |y - \sin(y)|_0^{n\pi} = |A|^2 \frac{L}{2} \Rightarrow$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (1.17)$$

Für die fünf Wellenfunktionen $\psi_{n=1\dots 5}$ des als Beispiel dienenden eindimensionalen Festkörpers gelten dann die Spinartung, aufgrund derer fünf weitere Elektronen de facto Platz hätten, einmal außer acht gelassen, die folgenden Gleichungen, deren Betragsquadrate $|\psi_n(x)|^2$ in Abbildung 1.7 graphisch dargestellt sind:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right). \quad (1.18)$$

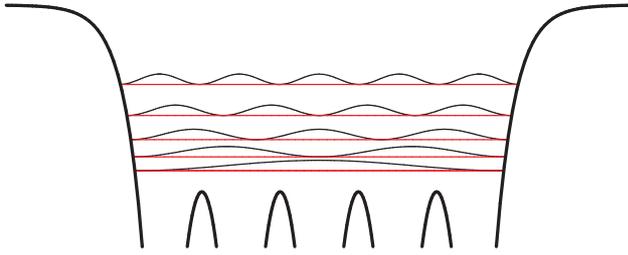


Abb. 1.7: Das „Leitungsband“ der fünf freien Elektronen am Beispiel des eindimensionalen Festkörpers mit quadratischer Zunahme der Energieeigenwerte (Gl. 1.14). Dargestellt sind außerdem die Betragsquadrate der Wellenfunktionen $|\psi_n(x)|^2$ und also die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der zugehörigen Elektronen.

Die Zustandsdichte DOS (**D**ensity **O**f **S**tates) beschreibt die Anzahl der besetzten Zustände für ein bestimmtes (infinitesimales) Energieintervall $N(E)$ bezogen auf ein gewähltes Volumen V

$$D(E) = 2 \frac{d}{dE} \left(\frac{N(E)}{V} \right). \quad (1.19)$$

Für das bestehende eindimensionale Beispiel entspricht dieses Volumen der Länge L des Festkörpers. Der Vorfaktor 2 rührt daher, daß aufgrund der Spinartung jeder Zustand doppelt besetzt werden kann. Die Berechnung der Zustandsdichte beginnt mit dem Abzählen der erlaubten Zustände innerhalb eines gewählten Impulses k . Das Volumen eines Zustands ist im benutzten Beispiel $V_1 = \frac{2\pi}{L}$. In dieses passen die beiden diskreten k -Werte $\frac{\pi}{L}$ und $\frac{2\pi}{L}$ (Gleichung 1.13). Das Gesamtvolumen $V_k = 2k$ wird dann durch das Einheitsvolumen V_1 geteilt, womit für die Anzahl der Zustände

$$N(k) = \frac{V_k}{V_1} = \frac{L}{\pi} k \quad (1.20)$$

gilt. Mit $\frac{dN}{dk} = \frac{L}{\pi}$ und $\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk} \frac{dk}{dE}$ eingesetzt in die Gleichung 1.19 ergibt das den Zusammenhang

$$D(E) = \frac{2}{\pi} \frac{dk}{dE}, \quad (1.21)$$

so daß schließlich, wie in Abbildung 1.8 links graphisch dargestellt, mit der umgeformten Dispersionsrelation $k = \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ und deren Ableitung $\frac{dk}{dE} = \frac{2m}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{-\frac{1}{2}}$ gilt:

$$D(E) = \frac{\sqrt{2m}}{\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}. \quad (1.22)$$

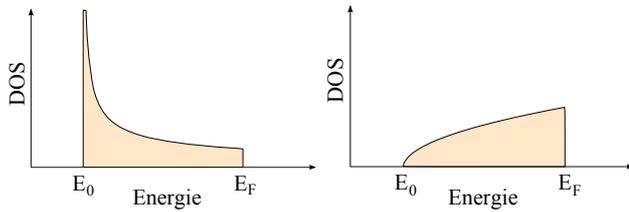


Abb. 1.8: Zustandsdichten des eindimensionalen (links) und des dreidimensionalen freien Elektronengases (rechts), normiert auf die Integrale bei gleicher Energiedifferenz ($E_F - E_0$).

Das niedrigste besetzte Niveau ($n = 1$) liegt bei der Energie E_0 und bildet die Unterkante des Leitungsbandes (bzw. des Valenzbandes; im Potential auch als „muffin-tin-zero“ bezeichnet), von welchem alle höheren Niveaus so lange besetzt werden, bis alle N Elektronen untergebracht sind und das oberste Niveau n_F erreicht ist. Da jedes Niveau von zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden kann, gilt nach Gleichung 1.14 für die Fermi-Energie E_F , also die Energie des obersten besetzten Zustands,

$$E_F = \frac{N^2}{8m} \left(\frac{\hbar\pi}{L} \right)^2. \tag{1.23}$$

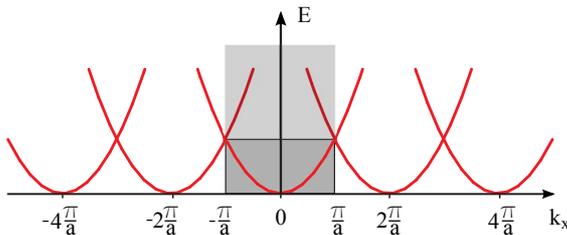


Abb. 1.9: Parabelförmige Bandstruktur (oder auch Dispersionsrelation) für ein freies Elektronengas. Der grau unterlegte Bereich markiert die erste Brillouin-Zone, welche 2π -periodisch fortgeführt ist. Das Gesamtbild wird als periodisches, der graue Bereich als reduziertes Zonenschema bezeichnet. Die mittlere Parabel einzeln betrachtet (über beide Bereiche) wird erweitertes Zonenschema genannt.

Das fast freie Elektronengas

Bevor die dargelegten Ausführungen über freie Elektronen auf drei Dimensionen erweitert Verwendung finden, soll zunächst noch das Modell ein wenig verbessert werden, indem ein geringer Einfluß des eindimensionalen Kristallpotentials näherungsweise berücksichtigt wird, so daß in diesem Zusammenhang auch von dem Modell des fast freien Elektrons gesprochen wird. Neben der allgemeinen Lösung der Schrödinger-Gleichung für Elektronen in einem Kastenpotential $\psi = \exp(ikx)$, die laufenden Wellen mit einem Impuls $p = \hbar k$ entsprechen, sind auch solche denkbar, die aus Linearkombinationen derselben hervorgehen, wie etwa eine Variante, bei welcher die Wellenfunktion zu gleichen Teilen aus nach rechts und nach links laufenden Wellen besteht:

$$\psi(+)= e^{i\frac{\pi}{a}x} + e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2 \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \tag{1.24}$$

$$\psi(-)= e^{i\frac{\pi}{a}x} - e^{-i\frac{\pi}{a}x} = 2i \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right). \tag{1.25}$$

Auf diese Weise entsteht eine stehende Welle, wobei $\psi(+)$ eine symmetrische Funktion $f(-x) = f(x)$, deren Zustand gerade ist, und $\psi(-)$ eine antimetrische Funktion ungeraden Zustands darstellt: $f(-x) = -f(x)$.

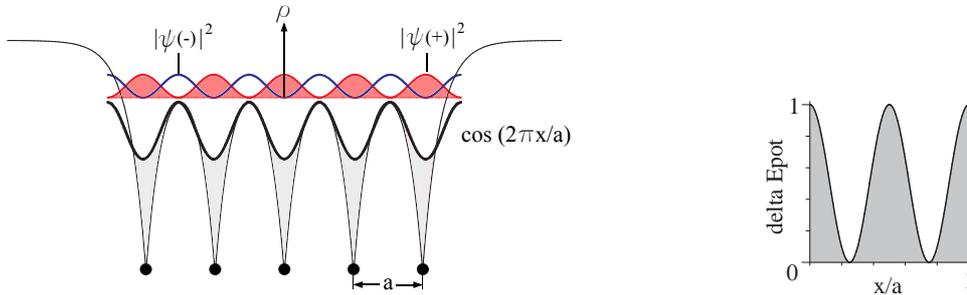


Abb. 1.10: Links: Der eindimensionale Festkörper ist mit einem \cos -Potential angenähert (schwarz). Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $\psi(+)$ (rot, gefüllt) weist eine vergrößerte Ladungsdichtekonzentration an den Atomrümpfen auf, an denen das bindende Potential tiefer ist als im umgekehrten Fall von $|\psi(-)|^2$ (blau), was einen Unterschied in der potentiellen Energie, im Bild rechts dargestellt, zur Folge hat. Dieser oszilliert zwischen dem maximalen Wert über den Atomrümpfen und Null bei den Schnittpunkten der beiden Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktionen.

In Abbildung 1.10 (links) sind die beiden stehenden Wellen im \cos -modulierten Potential skizziert, und es zeigt sich, daß damit die potentiellen Energien verschieden groß ausfallen. Die Differenz (Abb. 1.10 rechts) ist dann

$$\Delta E_{pot} = U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \left(|\psi(+)|^2 - |\psi(-)|^2\right), \quad (1.26)$$

wobei die Amplitude U der \cos -Funktion (in den Abbildungen ist $U = 1$ gesetzt) die Stärke der Potentialeinwirkung ausdrückt. Mit der bekannten Normierung $A = \sqrt{2/L}$ resultierend in Gleichung 1.17 und durch Bildung des Integrals (von 0 bis L) kann die Größe der Energiedifferenz bestimmt werden, wobei außerdem $L = 1$ gesetzt werden kann (Einheitslänge):

$$\Delta E = \int_0^1 U \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) \left(\sqrt{2}^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) - \sqrt{2}^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right)\right) dx = U. \quad (1.27)$$

Wie in der rechten Abbildung von 1.10 erkennbar, liefert das Integral den Wert $\frac{1}{2}$, welcher sich mit dem Faktor 2 wegekürzt, so daß die Fourier-Komponente U des Kristallpotentials, welche ehemals die Amplitude der Schwingung als Wellenfunktion ausmachte, übrig bleibt.

Die Dispersionsrelation der Elektronen wird auch weithin als Bandstruktur bezeichnet. Während die Energie in Abhängigkeit des Impulses $E(k)$ der freien Elektronen, wie beispielsweise in Formel 1.14 beschrieben, eine schlichte Parabel beschreibt, wird die reale Bandstruktur eines Festkörpers unter entsprechender Berücksichtigung verschiedener Wechselwirkungen zunehmend komplexer. Abbildung 1.11 zeigt die beschriebene Parabel sowie eine modifiziertere Bandstruktur, in welcher die errechnete Energielücke der Größe U auftaucht.

Bei Festkörpern wird im Allgemeinen zwischen Isolatoren, Metallen und Halbleitern unterschieden, wobei die Elektronenbesetzung und die Größe der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband für die Leitfähigkeit ausschlaggebend ist. Abbildung 1.12 skizziert die drei genannten Fälle, wobei die Fermi-Energie E_F für alle Vertreter gleich gewählt ist. Bei einem Isolator sind alle verfügbaren Zustände über einen großen Energiebereich voll besetzt. Thermische Anregung ($1eV \approx 10^4 K$) oder photonische Anregung (UV-B $\approx 4eV$) schaffen keine (nennenswerte) Population an freien Elektronen.

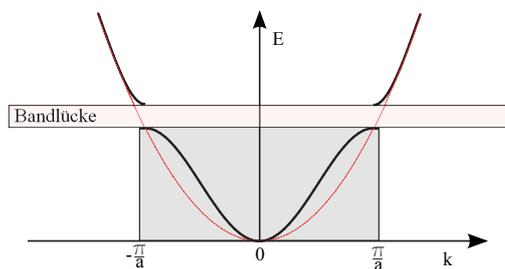


Abb. 1.11: Parabelförmige Bandstruktur für ein freies Elektronengas (rot) und für ein fast freies Elektronengas (schwarz) im erweiterten Zonenschema.

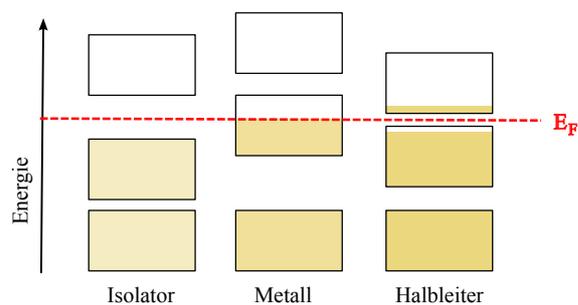


Abb. 1.12: Elektronen füllen von der niedrigsten Energie beginnend die durch das Gitterpotential hervorgerufenen Energiebänder (Kästen). Bei Isolatoren sind für geringe Anregungsenergien (bis 100 meV) keine unbesetzten Zustände erreichbar, so daß sich kein Elektron durch ein angelegtes elektrisches Feld bewegen kann und immense Widerstände bis zu $10^{22} \Omega \text{ cm}$ entstehen können. Die freien Elektronen in Metallen haben hingegen eine Vielzahl an Möglichkeiten, ihre Zustände quasi kontinuierlich zu verändern und es können Widerstände außerhalb der Supraleitung von lediglich $10^{-10} \Omega \text{ cm}$ resultieren.

1.3 Supraleitung

Viele heute bekannte Materialien weisen bei tiefen Temperaturen ($T < -100^\circ\text{C}$) einen Phasenübergang auf, bei dem sich der Ordnungszustand des Festkörpers vergrößert und die Eigenschaft des verlustfreien Stromtransports auftritt. Der dann erreichte Zustand wird als supraleitende Phase bezeichnet und das entsprechende Material kann als Supraleiter klassifiziert werden. Während Schmelzen und Verdampfen beispielsweise Phasenübergängen erster Ordnung entsprechen, tritt bei dem Übergang in die supraleitende Phase keine latente Wärme auf, wohl aber ein Sprung in der spezifischen Wärme, weshalb es sich hierbei um einen Phasenübergang zweiter Ordnung handelt. Entdeckt wurde die Supraleitung 1911 vom niederländischen Physiker Heike Kamerlingh Onnes, der 1913 dafür und für die vorangegangene Heliumverflüssigung, sowie die Entdeckung der Suprafluidität mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Trotz des großen Aufwands der notwendigen konstanten Kühlung, gibt es 100 Jahre später viele technische Anwendungen, welche die erstaunlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Supraleitern nutzbar machen, obgleich es sich dabei meist um Nischenbereiche handelt. Zur Alltagserscheinung durch eine breite technische Anwendung wird die Supraleitung mit Sicherheit dann werden, wenn ein Vertreter gefunden ist, der bereits bei Zimmertemperatur die supraleitende Phase aufweist und dessen Gewinnungs- und Verarbeitungsaufwand überschaubar gehalten werden kann.

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt

1933 machten Walther Meißner und Robert Ochsenfeld folgende Entdeckung an zylindrischen Supraleitern (Blei und Zinn) mit einem senkrecht zur Zylinderachse gerichteten homogenen Magnetfeld, dessen Kraftlinien oberhalb der Sprungtemperatur zunächst fast ungehindert durch die beiden Metalle gehen (aufgrund ihrer geringen Suszeptibilität):

1. „Beim Unterschreiten des Sprungpunktes *ändert sich die Kraftlinienverteilung* in der äußeren Umgebung der Supraleiter und wird nahezu so, wie es bei der Permeabilität 0, also der diamagnetischen Suszeptibilität $-4\pi^{-1}$, des Supraleiters zu erwarten wäre.“ Meissner u. Ochsenfeld (1933)
2. „Im Inneren eines langen Bleiröhrchens bleibt trotz der dem 1. Effekt entsprechenden Änderung des Magnetfeldes in der äußeren Umgebung beim Unterschreiten des Sprungpunktes das oberhalb desselben vorhandene Magnetfeld im mittleren Teil des Rohres nahezu bestehen.“ Meissner u. Ochsenfeld (1933)

Ein Supraleiter verdrängt demnach ein externes magnetisches Feld aus seinem Inneren, ohne dieses dabei abzuschirmen, wie die Situation im Inneren des Bleiröhrchens zeigt. Der zuverigen Anschauung nach wäre zu erwarten gewesen, daß die Kraftlinienverteilung bei dem Übergang in die supraleitende Phase unverändert hätte bleiben müssen bei sonst konstant gehaltenem äußeren Magnetfeld. Abbildung 1.13 veranschaulicht die beiden Fälle, indem jeweils zwei Pfade gewählt werden können, um vom normal leitenden Zustand und ohne Magnetfeldeinwirkung (jeweils oben links) in die supraleitende Phase mit überlagertem Magnetfeld (unten rechts) zu gelangen. Dabei skizziert das linke System den gefundenen und beschriebenen Meißner-Ochsenfeld-Effekt, welcher wegabhängig und damit thermodynamisch reversibel ist, während der zuvor erwartete wegabhängige Fall sich im rechten System widerspiegelt und zwei unterschiedliche Endzustände aufweist (schräge

Teilung des entsprechenden Kästchens). Letztere Situation führt darüber hinaus auch zu verschiedenen Ergebnissen, falls das einwirkende Magnetfeld in der supraleitenden Phase wieder ausgeschaltet wird, denn dann bleibt im Gegensatz zum realen Supraleiter und für den Fall, daß das externe Magnetfeld bereits vor dem Erreichen der supraleitenden Phase auf die Probe einwirkt, eine Restmagnetisierung übrig, da die ehemals einwirkenden Kraftlinien im Inneren der Probe praktisch konserviert werden. Zurückzuführen ist dieses Phänomen auf die Tatsache, daß im idealen Leiter ($R = 0$) per Induktion Kreisströme erzeugt würden, deren verlustfreies Zirkulieren wiederum in einem magnetischen Feld resultierten, welches zum einen das Verdrängen des äußeren Feldes zur Folge hätte (Pfad: erst supraleitende Phase, dann externes Magnetfeld) und zum anderen durch die Induktion beim Abschalten des durchdringenden Magnetfeldes (Pfad: erst Magnetfeld, dann Eintritt in die supraleitende Phase) einen Stromfluß verursachten, welcher dann die Kraftlinien im Inneren der Probe aufrecht erhielt (obere Ecke des äußersten rechten Kästchens). Ein echter Supraleiter reagiert somit nicht nur passiv über Induktion auf äußere Einflüsse, sondern vermag aktiv Magnetfelder aus seinem Inneren herauszudrücken (siehe dazu auch Kapitel 6.1).

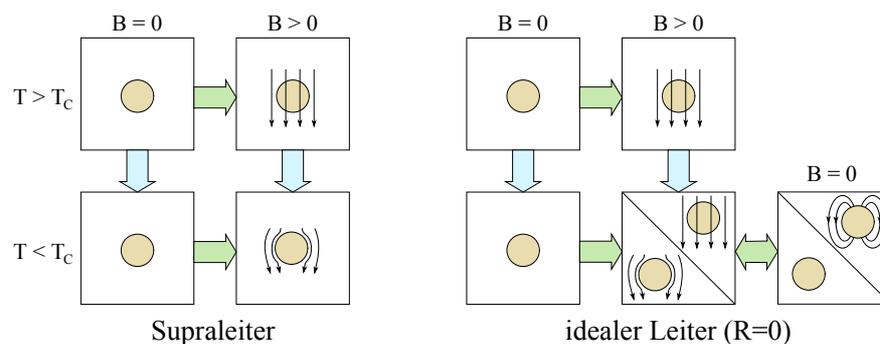


Abb. 1.13: Ein Supraleiter ist in seinem Inneren frei von magnetischen Feldlinien, wenn seine Temperatur unterhalb T_C liegt und die magnetische Feldstärke einen kritischen Wert H_C nicht überschreitet. Dabei spielt es keine Rolle, wann das Magnetfeld eingeschaltet wird (linker Kreislauf). Der klassischen Vorstellung nach, bei der durch magnetische Induktion Kreisströme in einem idealen Leiter erzeugt werden, die dann das eindringende Feld kompensieren, ist der Endzustand abhängig von der Reihenfolge, ob eine Probe erst supraleitend ist und dann ein Magnetfeld \mathbf{B} zugeschaltet wird, oder ob der umgekehrte Fall vorliegt (rechter Kreislauf: wird hier das Magnetfeld wieder ausgeschaltet, bleibt in dem Fall, daß dieses bereits vor der supraleitenden Phase gegenwärtig war, die induzierte Magnetisierung bestehen – Kästchen rechts außen).

Eindringtiefe und Kohärenzlänge

Diese Tatsache ist eng mit der Londonschen Eindringtiefe λ_L verknüpft, für deren Herleitung zwei Voraussetzungen benötigt werden: Reibungsfreiheit bei der Bewegung von Elektronen $m\vec{a} = q\vec{E}$ und Verschwinden der Integrationskonstante beim Integrieren über die Zeit der vierten Maxwell'schen Gleichung $\text{rot } \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$, deren integrale Form auch als Induktionsgesetz bezeichnet wird. Wird die Bewegungsgleichung mit $q = -e$ nach \vec{E} aufgelöst und mit dem Ausdruck für die Elektronengeschwindigkeit $\vec{v} = -\frac{1}{en}\vec{j}$ über die Stromdichte \vec{j} und Elektronendichte n verknüpft, so folgen damit und mit dem anschließenden Einsetzen dieser Beziehung in die Maxwell'sche Gleichung, unter Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit – die Integrationskonstante entspricht dann Null – die beiden nach den Brüdern Fritz und Heinz London benannten London-Gleichungen:

$$\vec{E} = \frac{m}{ne^2} \frac{\partial \vec{j}}{\partial t} \quad (1.28)$$

$$\vec{B} = -\frac{m}{ne^2} \operatorname{rot} \vec{j}. \quad (1.29)$$

Aus der zweiten Gleichung können dann noch durch jeweiliges Einsetzen in die zweite, auf die magnetische Feldkomponente reduzierte, Maxwellsche Gleichung $\operatorname{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$ und Lösen der entstehenden, homogenen linearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung die beiden folgenden Beziehungen gefunden werden:

$$B_x(z) = B_x^0 e^{-\frac{z}{\lambda^2}} \quad (1.30)$$

$$j_y(z) = j_y^0 e^{-\frac{z}{\lambda^2}}, \quad (1.31)$$

wobei der Parameter

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n e^2}} \quad (1.32)$$

als London-Eindringtiefe bezeichnet wird. Das bedeutet, daß sowohl das Magnetfeld, wie auch die damit zusammenhängenden supraleitenden Ströme, mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche einer supraleitenden Probe in das Innere hinein exponentiell abklingen und nur in einer dünnen Außenschicht der Abschirmstrom senkrecht zum Magnetfeld fließt, während das überwiegende Volumen des Supraleiters feldfrei bleibt. Die Größenordnung der Eindringtiefe kann mit der Elektronenmasse und der Atomdichte abgeschätzt werden. Für Blei ergibt das mit $\rho_{atom}(Pb) = 3.3 \cdot 10^{28} \text{ Atome}/m^3$ einen Wert von $\lambda_L = 29 \text{ nm} = 290 \text{ \AA}$, wenn dieser Abschätzung nach jedes Atom ein supraleitendes Elektron liefert. Der Literaturwert liegt mit 37 nm nur knapp über dieser Abschätzung. Kittel (1988)

Ein weiterer fundamentaler Parameter für Supraleiter ist Kohärenzlänge ξ_0 . Sie ist ein Maß für die Mindestdicke einer Schicht, über die der Übergang vom Normalleiter zum Supraleiter erfolgt. Gleichzeitig kann sie als der Bereich aufgefaßt werden, über den ein räumlich veränderliches Magnetfeld keinen nennenswerten Einfluß auf andere Parameter (z.B. Energielücke) hat – also eine gewisse Konstanz vorliegt. Noch anders ausgedrückt, beschreibt die Kohärenzlänge den Bereich des Vektorpotentials $\vec{A}(\vec{r})$, über den gemittelt werden sollte, wenn daraus die lokale Stromdichte \vec{j} berechnet wird ($\operatorname{div} \vec{j} = 0$ mit Eichung $\vec{j} = -c \vec{A} / 4\pi \lambda_L^2$). Werte für die Kohärenzlänge sind in der Abbildung 1.14 in Relation zur Sprungtemperatur wiedergegeben.

Der beschriebene Meißner-Ochsenfeld-Effekt gilt in dieser Form nicht für alle Supraleiter. Vielmehr können sie an dieser Stelle in zwei Gruppen unterteilt werden.

- Supraleiter I. Art (weiche Supraleiter, Kohärenzlänge ist größer als die Eindringtiefe):
Ein guter Supraleiter erster Art verdrängt ein Magnetfeld vollständig, bis die Supraleitung bei steigender Magnetfeldstärke bei einem Punkt H_C schlagartig zerstört wird und das Magnetfeld vollständig eindringt. Die Werte für H_C liegen in der Regel so tief, daß solche Materialien nicht für supraleitende Magnetspulen zum Einsatz kommen.
- Supraleiter II. Art (harte Supraleiter, Kohärenzlänge ist kleiner als die Eindringtiefe):
Ein guter Supraleiter zweiter Art verdrängt ein Magnetfeld zunächst auch vollständig bis

zu einem Punkt H_{C1} . Bei weiter steigender Magnetfeldstärke bleibt die Probe supraleitend, der Meißner-Ochsenfeld-Effekt liegt jedoch unvollständiger vor und magnetische Feldlinien dringen in Form von Flußschläuchen ein (Shubnikov-Phase). Erst bei starken Magnetfeldern verlieren auch Vertreter der zweiten Art am Punkt H_{C2} ihre elektrische Supraleitung, so daß das Magnetfeld dann auch vollständig in die Probe eindringt.

Die meisten reinen Metalle gehören zu den Vertretern der ersten Gruppe, wobei manche von ihnen auch durch geringfügiges Legieren in solche der zweiten Gruppe umgewandelt werden können (Störstellen können als Pinningzentren Flußschläuche binden).

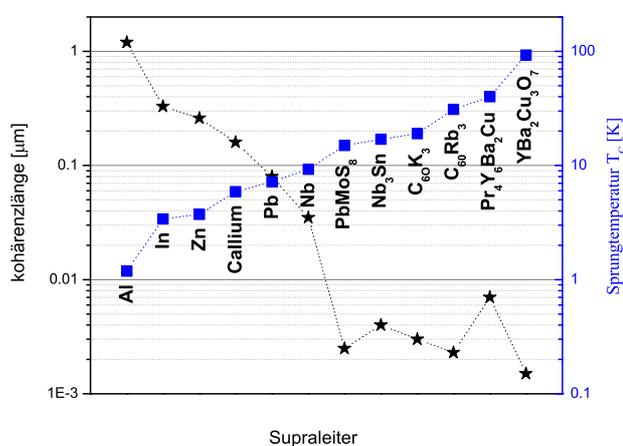


Abb. 1.14: Gegenüberstellung der beiden Parameter: Kohärenzlänge ξ [μm] (schwarze Sterne) auf der linken Ordinate und Sprungtemperatur T_c [K] (blaue Quadrate) auf der rechten Ordinate einer Auswahl von verschiedenen Supraleitern (die Verbindungslinien sollen der leichteren Auffindbarkeit dienen; Auswahl und Parameterwerte entnommen aus Deutscher (1993)).

Deutung der Supraleitung

Bei den klassischen Tieftemperatur-Supraleitern beruht die Fähigkeit des verlustfreien Stromtransports auf einer attraktiven Wechselwirkung von Elektronen untereinander, was insofern überraschend erscheinen mag, als daß sich Elektronen durch die Coulomb-Wechselwirkung voneinander abstoßen. Vielleicht aber unter dem Aspekt, daß Festkörper in der Summe nach außen neutral sind, nicht ganz so überraschend, denn ebenso gibt es positive Ladungen (das Potential) und abschirmende Effekte. Nach der Entdeckung der Supraleitung (1911) folgte 1933 die Beobachtung des Meißner-Ochsenfeld-Effektes und 1935 die Aufstellung der London-Gleichungen. Nachdem 1949 Ginzburg (2003 Nobelpreis für Physik „für bahnbrechende Arbeiten in der Theorie über Supraleiter und Supraflüssigkeiten“) und Landau weitere Fortschritte bei der theoretischen Beschreibung von Supraleitern machten (thermodynamisch), gelang dann erst 1957 den drei Physikern Bardeen, Cooper und Schrieffer mit der nach ihnen benannten BCS-Theorie (1972 Nobelpreis für Physik) eine zufriedenstellende quantenmechanische Deutung des Phänomens. 1960 folgte dann die GLAG-Theorie (Ginzburg, Landau, Abrikosow und Gorkow), welche die Gesetzmäßigkeiten der Supraleiter II. Art zu beschreiben vermag.

In der BCS-Theorie konnte gezeigt werden, daß sich Elektronenpaare dann bilden, sobald eine wie auch immer geartete, schwach anziehende Wechselwirkung in Erscheinung tritt. Durch die Paarbildung, die aufgrund der thermischen Störungen erst unterhalb der Sprungtemperatur einsetzt (≤ 10 K), verändert sich der Grundzustand des Festkörpers, da durch die dann ungestörte

attraktive Wechselwirkung ($10 \text{ K} \cong 1 \text{ meV}$) eine energetisch günstigere Konfiguration möglich geworden ist, woraufhin sich das Energielevel (die Fermi-Energie) um einen kleinen Betrag verschiebt (Größenordnung meV). Entsprechend dem Bändermodell wird von einer Energielücke (Gap) gesprochen, die einen verbotenen Bereich für ungepaarte Elektronen darstellt. Abbildung 1.15 zeigt die typische Temperaturabhängigkeit dieser Energielücke, normiert auf die Sprungtemperatur T_C bzw. auf die maximale Energiedifferenz ϵ_0 . Der zur Sprungtemperatur kontinuierlich gegen Null gehende Verlauf läßt die Energielücke als Ordnungsparameter bei dem kontinuierlichen Phasenübergang zweiter Ordnung deuten.

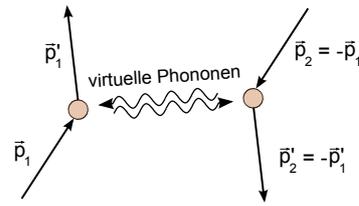
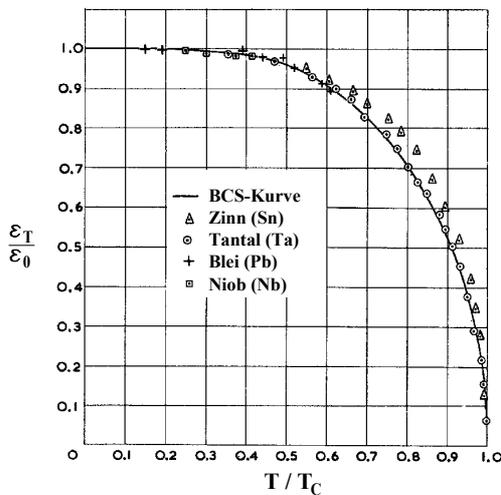


Abb. 1.15: Oben: Feynman-Diagramm eines Cooper-Paars. Links: Reduzierte Werte für die Energielücken von Blei, Zinn, Tantal und Niob als Funktion der reduzierten Temperatur und verglichen mit der theoretischen Kurve (durchgezogene Linie) der BCS-Theorie. Townsend u. Sutton (1962) Die verbotene Zone (Gap) ist am absoluten Nullpunkt maximal und wird mit steigender Temperatur kontinuierlich kleiner, bis sie bei der Sprungtemperatur ganz verschwindet (ein Phasenübergang erster Ordnung hätte in dieser Darstellung einen Sprung).

Auch wenn in der supraleitenden Phase ein schwach gebundenes Elektronenpaar (Cooper-Paar) nicht andauernd als feste Konstellation bestehen bleibt, sondern die Phase aus sich ständig trennenden und an anderer Stelle neu bildenden Paaren zusammensetzt, kann das quantenmechanische Bild, in dem Elektronenpaare verlustfrei Strom transportieren können, wie folgt beschrieben werden: Elektronen haben einen Spin der Größe $\frac{1}{2}$ und werden daher zusammen mit allen Teilchen, die einen halbzahlgigen Spin (also auch $\frac{3}{2}, \dots$) aufweisen, als Fermionen klassifiziert. Fermionen, oder auch Fermi-Teilchen, folgen bei der Besetzung von gebundenen Zuständen der Fermi-Dirac-Statistik, für die das Pauli-Prinzip (aufgestellt von W. Pauli, ausgezeichnet 1945 mit dem Nobelpreis für Physik) gilt, nach welchem jeder mögliche Zustand nur einmal besetzt werden kann. Wird ein gebundenes Elektronenpaar allerdings als ein neues Teilchen betrachtet (Quasi-Teilchen), so addieren sich die Spins beider Elektronen zu Null, wenn sie vorher entgegengesetzt ausgerichtet waren (Spin $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$). Mit einem ganzzahligen Spin (Null) transformieren sich die beiden Fermionen als Paar in die andere Elementarteilchenklasse: Bosonen.

Bosonen (nach Satyendranath Bose benannt) folgen bei der Besetzung von Quantenzuständen der Bose-Einstein-Statistik, nach der auch mehrere identische Teilchen den gleichen Zustand besetzen können, insbesondere bei der Bose-Einstein-Kondensation (BEC) bei sehr tiefen Temperaturen. Alle gepaarten Elektronen kondensieren als Quasi-Teilchen der Supraleitung in denselben quantenmechanischen Zustand. Sie sind vollständig delokalisiert und ununterscheidbar, so daß jedes Teilchen bzw. der eine Zustand überall dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt. Folgerichtig wird der Zustand auch nur durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben, die auf Veränderungen als Ganzes reagiert, beispielsweise durch das Anlegen einer Spannung, die zum Stromtransport führt. Streuzentren, die ehemals zum ohmschen Widerstand beigetragen haben, weil sie mit einzelnen

Elektronen wechselwirken konnten, müßten nun den Gesamtzustand auf ein höheres Niveau heben, was energetisch nicht mehr möglich ist. Das makroskopische Verhalten der Gesamtwellenfunktion führt unter anderem auch zu dem Josephson-Effekt (1962 theoretische Vorhersage von B. Josephson, Nobelpreis für Physik 1962), bei dem ein Tunnelstrom zwischen zwei voneinander isolierten, supraleitenden Schichten beobachtbar ist, aufgrund dessen durch die Phasenkopplung beider makroskopischer Wellenfunktionen der verlustfreie Stromtransport trotz der Materialunterbrechung aufrechterhalten bleibt.

Aus einem supraleitenden Ring mit zwei Josephson-Kontakten (Unterbrechungen) kann eine supraleitende Quanteninterferenzeinheit (SQUID, Superconducting QUantum Interference Device) gebaut werden, mit deren Hilfe über die magnetische Flußquantisierung beispielsweise nachgewiesen werden konnte, daß auch bei Hochtemperatursupraleitern die Ladungsträger auf Elektronenpaare zurückzuführen sind, da die im Zusammenhang mit der Quantenfluktuation stehende Mindestladung im SQUID $2e$ beträgt. Gough u. a. (1987) Ein ähnliches Experiment an Nb ist bereits 1971 von W. Goodman durchgeführt worden. Goodman u. a. (1971) Trotz dieser Beobachtungen wird der Hochtemperatursupraleiter Bi-2212 als Loch-Supraleiter betrachtet und manche Interpretationen sehen diese als Zusammenwirkung mehrerer Elektronen in Form eines Kollektivzustandes (dressed states), welcher vergleichsweise schwer und langsam im Festkörper agiert (z.B. Hirsch (1989), Hirsch (2000)).

Bislang wird lediglich von einer irgendwie gearteten schwachen Wechselwirkung ausgegangen, die im Falle der Hochtemperatursupraleiter auch noch Gegenstand aktueller Forschungen ist. Für die klassischen BCS-Supraleiter bei tiefen Temperaturen erfolgt die Wechselwirkung über Phononkopplung, d.h. über die Schwingungen des Kristallgitters. Schon früh nach der Entdeckung der Supraleitung konnte in verschiedenen Experimenten der Isotopieeffekt gefunden werden, durch den die Sprungtemperatur sich von der Isotopenmasse abhängig zeigt – ein eindeutiger Hinweis auf die phononische Wechselwirkung als Basis der supraleitenden Phase. Abbildung 1.15 zeigt rechts das Feynman-Diagramm, in welchem der Austausch virtueller Phononen zu einer Kopplung zwischen zwei Elektronen (dargestellt als Kreise) führt. Aus der Theorie geht hervor, daß die Kopplung maximal wird, wenn die beiden Elektronen einen entgegengesetzten Impuls aufweisen. In einem einfacheren Modellbild hinterläßt ein Elektron auf seinem Weg durch das Kristallgitter eine attraktive Spur (Polaron) oder Welle, da es die positiv geladenen Atomrümpfe anziehen vermag – solche Gitterverbiegungen sind genau die Phononenschwingungen. Ein zweites Elektron kann dann die attraktive Spur nutzen, um sich energetisch günstiger durch den Kristall zu bewegen, wenn die Bewegungen beider Elektronen aufeinander abgestimmt sind, d.h. zwar mit entgegengesetztem Impuls vollführt werden, aber dafür im Ortsraum zur richtigen Zeit an der richtigen Stelle einsetzen (beide Elektronen nutzen praktisch kohärent die selbe Schwingungswelle).

In der Tabelle 1.2 ist eine kleine Übersicht verschiedener Parameter der beiden untersuchten Supraleiter aufgelistet, von denen einige bereits definiert oder erläutert wurden, andere hingegen erst an späterer Stelle Eingang finden werden.

	Bi-2212	Pb
Sprungtemperatur T_C	85 K	7.2 K
Energielücke (Gap)	30 meV	2.73 meV
Fermi-Energie E_F	0.5 eV	9.4 eV
Fermi-Impuls k_F	0.36 \AA^{-1}	1.57 \AA^{-1}
$\frac{\text{Gap}}{E_F}$	$60 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$
$N(E_F)$ (DOS [states/eV un.cell])	3.969	1.12
Gitterkonstante	3.83 \AA	4.951 \AA
Austrittsarbeit	4.8 eV	4.2 eV
Kohärenzlänge ξ_0	30 \AA (ab), 5 \AA (c)	900 \AA
Londonsche Eindringtiefe $\lambda_L(T = 0)$	5000 \AA (ab), 500 \AA (c)	370 \AA
Supraleiter	II. Art	I. Art
Kritisches Magnetfeld	30-60 T (H_{C2})	0.08 T (H_{C1})
Anregungsenergie $h\nu_{\min}$	(2·) 7.25 eV	(2·) 13.8 eV
Nachweisenergie $h\nu$ bei 35 V Absaugspannung	14.5 eV	40 eV

Tabelle 1.2: Auswahl von relevanten Parametern der untersuchten Supraleiter.

Anzahl der Cooper-Paare

Eine nicht leicht zu beantwortende Frage ist die nach der Anzahl an Cooper-Paaren in einem Festkörper. Darüber hinaus interessiert der Wirkungsquerschnitt aller Cooper-Paare bei der photonischen Anregung (abhängig von der Anregungsenergie, Polarisation, Einschufwinkel, etc.) und letztlich die weiteren Auswahlregeln und Wechselwirkungen (Streuung, mittlere freie Weglänge, Anregungstiefe, Impulsaustausch, Nachweiseffizienz, etc.) mit dem Kristall, um zur Photoemission oder sogar zur Doppelphotoemission beitragen zu können. Hier können nur vereinzelte Hinweise im Zusammenhang mit dieser Fragestellung gegeben werden, und im Verlauf dieser Arbeit werden an anderen Stellen weitere Anhaltspunkte diskutiert werden.

Die Anzahl der Cooper-Paare skaliert mit der Größe der supraleitenden Energielücke (Abb. 1.15). Wird die Probe in Bezug auf den absoluten Nullpunkt, d.h. auf der Kelvin-Temperaturskala, auf die halbe Sprungtemperatur gekühlt, so sind bereits 95 % der maximal möglichen Cooper-Paar-Zustände besetzt.

Blei hat eine Dichte von 11.34 g/cm^3 bzw. ein molares Volumen von $18.26 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ und damit rund $3.3 \cdot 10^{22}$ Atome pro Kubikzentimeter, wobei jedes Atom vier Elektronen an das Kristallgitter abgibt, so daß eine Elektronenkonzentration von $1.32 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ folgt. Wird die Entropie eines Supraleiters beim Abkühlen gemessen, so läßt sich daraus abschätzen, daß etwa 10^{-4} Leitungselektronen durch Paarbildung an der supraleitenden Phase beteiligt sind. Kittel (1988) Anders ausgedrückt weist die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Supraleitern darauf hin, daß selbst dann, wenn ein Supraleiter keinen elektrischen Strom trägt, nur ein Bruchteil seiner Leitungselektronen in der Lage ist, Entropie zu transportieren. Ashcroft u. Mermin (2007) Erfolgt die Anregung mit gleicher Wahrscheinlichkeit für alle Elektronen in den Energiebändern, so wäre damit zu rechnen, daß bei jeder zehntausendsten Anregung ein Cooper-Paar getroffen wird, was einer komfortablen Ausgangssituation im Hinblick auf eine Meßrate von einigen Kilohertz entspricht.

Generell hängt die Leitfähigkeit von Metallen nur von den Eigenschaften der Elektronen nahe der Fermi-Energie ab und weniger von der Gesamtzahl freier Elektronen. Der obigen Abschätzung

nach beträgt die Dichte von delokalisierten Elektronen im Blei $1.3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Wie später gezeigt werden wird, liegt ein Teil der Elektronen im tiefer gebundenen s -Band, während der restliche Teil, durch eine Energielücke von etwa 2 eV davon getrennt, im bis zur Fermi-Energie reichenden p -Band Platz findet (siehe Anhang Abb. B.1 Bild mit Zustandsdichte). Die hohe Leitfähigkeit von Metallen wird aber nur von wenigen Elektronen an der Spitze der Fermi-Verteilung verursacht und nicht von der Gesamtdichte der freien Elektronen, die als langsam driftend angenommen werden können. Ziman (1999)

Der Impuls eines Cooper-Paares ist zunächst Null, wird aber durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes zu $p_D = 2m_e v_D$, mit der Driftgeschwindigkeit v_D . Demtroeder (2009) Das führt zu einer Stromdichte

$$\vec{j} = 2 n_c e \vec{v}_D, \quad (1.33)$$

wenn n_c die Dichte der Cooper-Paare ist. Umgekehrt kann diese Dichte vielleicht abgeschätzt werden, indem der Extremfall betrachtet wird, in welchem die kritische Stromdichte j_c die Supraleitung zum Erliegen bringt und unter der Annahme, daß ein Cooper-Paar den maximalen Impuls $p_D = \sqrt{2m_e E_{gap}}$ transportieren kann

$$n_c = \frac{j_c m_e}{p_D e}. \quad (1.34)$$

Die kritische Stromdichte läßt sich berechnen aus $B_c = \mu_0 \lambda_L j_c$, mit der kritischen Magnetfeldstärke $B_c(Pb, T = 4.2 K) = 52.9 \text{ mT}$ und der Londonschen Eindringtiefe $\lambda_L(Pb, T = 4.2 K) = 41.5 \text{ nm}$. Hunklinger (2007) Mit der Elektronenmasse m_e , Ladung e und Größe der Energielücke $E_{gap} = 2.73 \text{ meV}$ folgt daraus eine Dichte von $2 \cdot 10^{20}$ Cooper-Paaren pro Kubikzentimeter, was maximal 10^{-3} Leitungselektronen entspräche.

1.4 Fermi-Fläche

In der supraleitenden Phase können Elektronen aus den höchst besetzten Zuständen des Festkörpers in den energetisch minimal günstigeren makroskopischen Gesamtzustand der Cooper-Paare kondensieren – ein kleiner Teil der kinetischen Energie wird dabei in Bindungsenergie umgesetzt. Für nicht kondensierte Elektronen ist der Gesamtzustand aller Cooper-Paare verboten, da sie als Fermionen nur innerhalb unbesetzter Zustände sich bewegen und aufhalten können. Der Gesamtzustand nimmt einen gewissen Energiebereich (siehe z.B. Tabelle 1.2) symmetrisch um E_F in der Bandstruktur ein, welcher abhängig von der Bindungsenergie bei der Paarbildung ist. Soll ein Elektron über den verbotenen Bereich jenseits der Energielücke gehoben werden, so benötigt es eine Anregungsenergie, die größer ist als die Bindungsenergie eines Paares. In diesem Abschnitt soll die Struktur der Fermi-Fläche, auf welcher die Supraleitung stattfindet, näher betrachtet werden, wozu eingangs der Unterschied folgender Begriffe, zum Teil wiederholend, dargelegt wird:

- Fermi-Energie

Das Fermi-Niveau stellt den Zustand mit der höchsten Energie im Festkörper dar, der noch besetzt ist, wobei diese Energie als Fermi-Energie bezeichnet wird. Fermi-Elektronen haben im Festkörper die meiste Energie ($E_F(\text{METALL}) \approx 1 \dots 15 \text{ eV}$) und die höchsten Impulse k_F – Kernzustände einmal außer acht gelassen. Allerdings gelten diese in Bezug auf das bindende effektive Kristallpotential, also dem Ionenpotential minus der Abschirmladung aller Kernzustände, welches auch als inneres Potential V_0 bezeichnet werden kann und dem Minimum der Energiebänder entspricht (bottom of band). Bezogen auf die Ionisierungsschwelle ins Vakuum entspricht die Bindungsenergie von Fermi-Elektronen der Austrittsarbeit Φ , so daß bei 9 eV Anregungsenergie ein Fermi-Elektron im Blei ($E_F(\text{Pb}) = 9.4 \text{ eV}$) mit etwa 5 eV kinetischer Energie ins Vakuum abgebildet werden kann ($\Phi_{\text{Pb}} \approx 4 \text{ eV}$).

- Fermi-Kante

Im Gegensatz zu Isolatoren und Halbleitern weisen Metalle eine experimentell zugängliche Fermi-Kante auf. Sie zeigt sich beispielsweise bei Photoemissionsmessungen mit einer festen Anregungsenergie immer an der Stelle, an welcher die höchsten kinetischen Energien der spektroskopierten Elektronen auftreten, je nach Betrachtungsweise also ganz am Anfang (von $E_{kin,max}$ bis 0) bzw. am Ende (0 bis $E_{kin,max}$) einer gemessenen Energieverteilung. Die Fermi-Energie entspricht der höchsten Zustandsenergie in den Energiebändern eines Festkörpers, weist dadurch immer die niedrigste Bindungsenergie auf und resultiert so in Photoelektronen mit maximaler kinetischer Energie bezogen auf eine bestimmte Anregungsenergie ($h\nu$). Die Form der Fermi-Kante folgt aus der Fermi-Dirac-Statistik und entspricht einer mehr oder weniger steil abfallenden Flanke, die einen Wendepunkt auf halber Höhe aufweist und deren Breite abhängig von der experimentellen und temperaturbedingten Auflösung ist.

- Fermi-Fläche

Ein Metall entspricht einem Festkörper mit Fermi-Fläche, wobei auf der Fermi-Fläche im dreidimensionalen Impulsraum alle Elektronen liegen, die die Fermi-Energie besitzen. Sie kann oft als Kugeloberfläche angenähert werden, die allerdings eine kompliziertere Erscheinungsform annimmt, wenn der spezifische Kugelradius aus der ersten Brillouin-Zone herausragt, wodurch spezielle Abbildungen aus den umliegenden Brillouin-Zonen zurück in die erste Zone zum Tragen kommen. Eine Fermi-Kante läßt sich allerdings an jeder beliebigen Stelle

$[\theta, \phi, h\nu - \Phi]$ oder $[k_x, k_y, k_z]$ im Impulsraum spektroskopisch messen, auch wenn diese Stelle nicht auf der Fermi-Fläche liegt. Bereiche der Fermi-Fläche zeichnen sich hierbei im Gegensatz zu leeren Bereichen durch ein größeres spektroskopisches Gewicht aus – *die Kante ist stärker ausgeprägt*, was letztlich darauf zurückzuführen ist, daß dabei eine Art resonanter Impulsaustausch zwischen Photoelektron und Festkörper stattfindet, während anderenorts, d.h. andern Impulses, eher gitterunabhängige Impulskoppelmechanismen, wie beispielsweise Oberflächeneffekte, greifen.

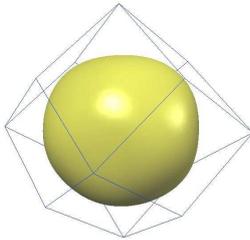


Abb. 1.16: Die 3d-Fermi-Oberfläche von Natrium liegt vollständig innerhalb der ersten Brillouin-Zone (entnommen aus [Choy u. a.]).

Die elektrischen Eigenschaften von Metallen hängen von der Form ihrer Fermi-Flächen ab und umgekehrt. Eine einfache Konstruktion der Fermi-Fläche nach W.A. Harrison besteht darin, daß unter der Annahme von freien Elektronen (FEG Abschnitt 1.2) eine Kugel mit dem leicht erchenbaren Radius k_F um jede Brillouin-Zonenmitte im periodischen Zonenschema gelegt wird. Harrison (1959) Für das anfänglich bereits einmal ausgewählte Beispiel des Natriums zeigt eine volle Berechnung der Fermi-Fläche, ohne die Näherung als freies Elektronengas, eine recht gute Übereinstimmung mit einer Kugelfläche aufgrund geringer Wechselwirkungsmechanismen (Abbildung 1.16), so daß bei der Konstruktion der Fermi-Fläche (durch die Zeichnung dieser Kugel um jede Brillouin-Zonenmitte im periodischen Impulsraum nach Harrison) keine weiteren Struktureigenschaften durch Überschneidungen zustande kommen.

Aus dieser Modellvorstellung kann auch die gesamte Bandstruktur berechnet werden, die erst einmal in alle Impulsrichtungen eine parabelförmige Dispersion aufweist und erst bei dem Übergang zu fast freien Elektronen, u. a. an den Zonengrenzen, die Energielücken bildet (zur echten Bandberechnung müssen weitere Wechselwirkungen berücksichtigt werden wie beispielsweise relativistische Effekte oder die Spin-Bahn-Wechselwirkungen). Je nach Größe und Symmetrie des Kristallgitters, und damit der Brillouin-Zonen, unterteilen die Zonengrenzen an verschiedenen Stellen die parabelförmige Bandstruktur, wobei die weiter außen liegenden Bereiche dann im reduzierten Zonenschema wieder in die erste Brillouin-Zone verschoben werden. Gut darstellbar ist diese Herangehensweise bei der Konstruktion der Fermi-Fläche im Falle des Bleikristalls, bei welchem der FEG-Kugelradius die Größe der Brillouin-Zone übertrifft. Nach Harrison entstehen dabei, wie im Bild 1.17 skizziert, Bereiche, die von entweder einer, zwei oder drei Kugeln durchsetzt sind, woraus direkt die drei Brillouin-Zonen durch die verschiedenen starken Schattierungen ersichtlich werden. Der Kugelradius ist abhängig von der Teilchenkonzentration und berechnet sich zu

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{N}{V}} \quad (1.35)$$

mit der Elektronenkonzentration N/V , wobei N die Gesamtzahl der erlaubten Zustände bedeutet und V das entsprechende Volumen. Für Blei folgt aus einer Elektronenkonzentration von $13.2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ein Fermi-Wellenvektor von $k_F = 1.57 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$.

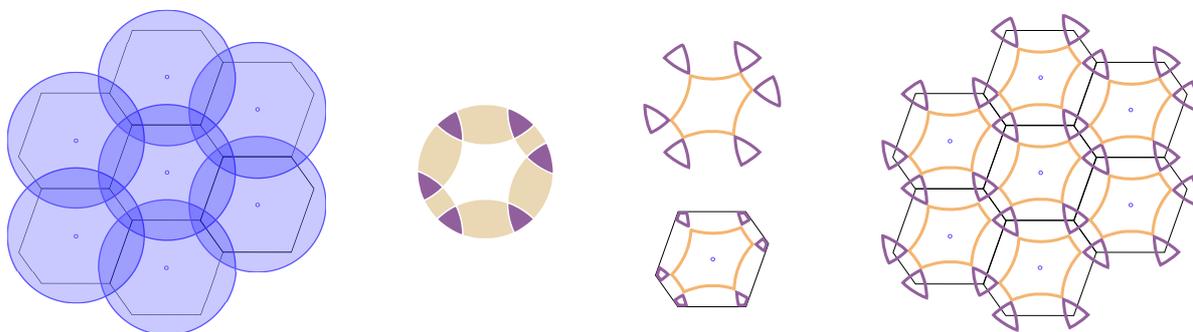


Abb. 1.17: Konstruktion der Fermi-Fläche von Pb nach Harrison (1959). Da der Kugelradius vom Zentrum jeder Brillouin-Zone aus dieser herausragt, gibt es keine leeren Bereiche. Die erste Zone ist vollständig mit Zuständen ausgefüllt, jedoch ohne einen Beitrag der Fermi-Fläche, also der Kugeloberfläche, aufzuweisen. Bereiche in der Schnittmenge zweier Kreisflächen, im Dreidimensionalen zweier Kugelvolumina, werden der zweiten Brillouin-Zone (weizenfarben) zugeordnet, wobei größere Energien ($E = k^2/2m$), wachsende Kreis- bzw. Kugelradien, in der zweiten Zone weiter innen liegen und eine Verkleinerung der Fläche bewirken. Analog wird die dritte Zone (violett) aus allen Schnittmengen von genau drei Fermi-Kugeln (Scheiben) gebildet. Eine wachsende Zustandsenergie führt wie in der ersten Zone zu einer Vergrößerung der eingeschlossenen Fläche. Elektronen auf der geschlossenen Fermi-Fläche der zweiten Zone vollführen lochartige Umlaufbahnen (positive Ladungsträger), während die Fläche der dritten Zone elektronenartige Umlaufbahnen bewirkt.

Abbildung 1.18 zeigt eine alternative Konstruktionsmethode, basierend auf dem reduzierten Zonenschema. Die Konstruktion der verschiedenen Brillouin-Zonenanteile erfolgt mit Hilfe der mittelsenkrechten Ebenen aller reziproken Gittervektoren, welche die Atome in der Nachbarschaft mit dem Ausgangsatom als Nullpunkt verbinden. Werden hierzu lediglich die direkt benachbarten Atome (nearest neighbour) mit den kürzesten reziproken Gittervektoren benutzt, so wird sich lediglich die erste Brillouin-Zone als eingeschlossene Fläche abzeichnen (vgl. 1.3). Je mehr Nachbaratome berücksichtigt werden, desto mehr Zonen werden sich herausbilden. Als zweite Zone werden dann alle Flächenelemente bezeichnet, die vom Nullpunkt aus mit nur einer Ebenenüberschreitung erreichbar sind; die dritte Zone entsprechend mit zwei Ebenenüberschreitungen und so weiter. Elektronen, deren Impuls (Wellenvektor) nahe einer Zonengrenze (Bragg-Ebene) liegt, werden durch die Wechselwirkung mit dem Gitter viel stärker reflektiert als entferntere Vertreter in der Zonenmitte. Auf der Zonengrenze wird die Reflexion so groß, daß sich stehende Wellen zwischen den gegenüberliegenden Zonengrenzen bilden, die in der Superposition eine Energielücke zeigen (Abb. 1.11).

Bei der Konstruktion der zweiten Zone fällt auf, daß anders als bei der ersten oder dritten Zone höhere Energien, entsprechend einem größeren Kugelradius, durch das Verschieben weiter innen zu liegen kämen. Elektronen, die sich auf einer geschlossenen Bahn der zweiten Zone bewegen, etwa durch die Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes, durchlaufen diese im entgegengesetzten Umlaufsinn wie Elektronen auf einer geschlossenen Bahn der dritten Zone, weswegen die zweite Zone als lochartig und die dritte als elektronenartig bezeichnet wird.

Beide Methoden können immer dann leicht auf eine zweidimensionale Ebene reduziert werden, wenn in dieser die nächsten Nachbaratome (nearest neighbour) auftauchen, was beispielsweise für die $\Gamma L W K$ -Ebene in Abbildung 1.4 ganz rechts nicht der Fall ist, da in dieser erst wieder die übernächsten Nachbarn liegen. Für spätere Betrachtungen eignet sich am besten ein dreidimensionales Modell der Fermi-Fläche, welches hier kurz skizziert werden soll.

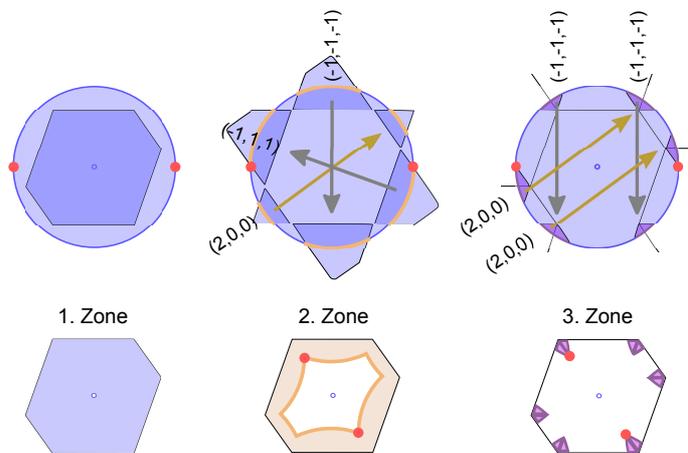


Abb. 1.18: Die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters aufgeschnitten in der ΓLUX -Ebene und überlagert mit einer Fermi-Kugel vom Radius $k_F(Pb) = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$. Die Kugelsymmetrie des freien Elektronengases wird durch die periodische Kristallstruktur gebrochen. Dabei zeigt sich links die erste Zone als voll besetzt und ohne Anteile der Fermi-Fläche. In der Mitte ist oben die erste und angrenzende zweite Zone skizziert, deren sechs getrennte Flächenelemente um entsprechende reziproke Gittervektoren in die erste Zone verschoben werden. Im rechten Bild wird analog für die restliche Zustandsverteilung der dritten Zone verfahren.

Um das Modell der Fermi-Fläche etwas adäquater zu gestalten und einen Übergang von freien Elektronen zu quasi freien Elektronen zu begehen, sollten die folgenden Faktoren noch berücksichtigt werden:

1. An den Zonengrenzen treten Energielücken auf, was zur Folge hat, daß sich die einzelnen Flächen voneinander abgrenzen.
2. Die Fermi-Fläche schneidet fast immer Zonengrenzen senkrecht.
3. Im Kristallpotential sind Ecken und Kanten abgerundet.
4. Das von der Fermi-Fläche eingeschlossene Volumen ist nur abhängig von der Elektronenkonzentration.

Abbildung 1.19 zeigt das damit entstandene Modell. Im mittleren Bild führt eine deutliche Energielücke zur Separation der den beiden unterschiedlichen Zonen zugeordneten Flächen. Weiterhin sind alle Ecken der dritten Zone geglättet bzw. herausgenommen und ein senkrechter Übergang an den Zonengrenzen garantiert. Lediglich bei der Fläche der zweiten Zone ist der Einfachheit halber auf das Abrunden verzichtet worden.

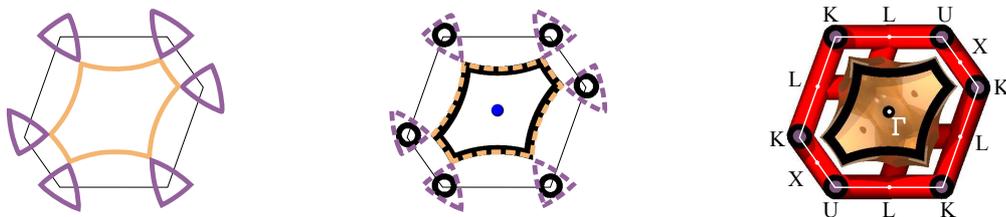
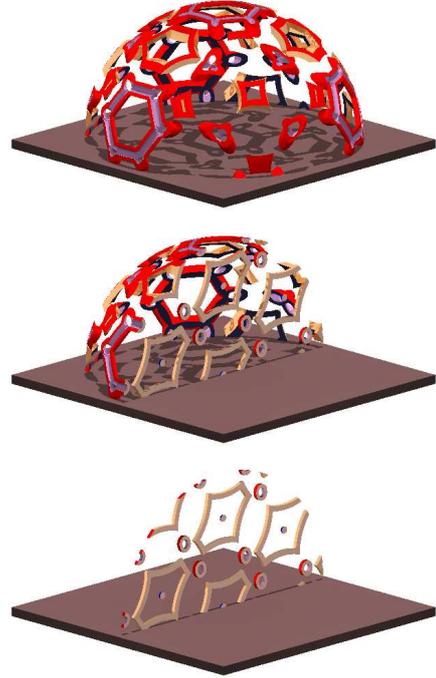


Abb. 1.19: Links: die bereits konstruierten Fermi-Linien für die Reduktion auf den zweidimensionalen Fall; Mitte: der Vergleich dieser Konstruktion mit der entsprechenden Schnittebene des dreidimensionalen Modells; Rechts: die halbierte Brillouin-Zone in der Seitenansicht ($[111]$ -Richtung ist oben). Im 3D-Modell ist der Γ -Punkt zu Orientierungszwecken markiert.

Abb. 1.20: Modellbild: Wenn Elektronen auf der Fermi-Fläche intrinsisch keine Energie hätten ($E_F = 0$), sich als freie Elektronen verhielten und durch 42 eV angeregt würden, lägen sie nach der Anregung im Impulsraum nur auf dem oben dargestellten, ausgeschnittenen Teil der Fermi-Fläche, die in der Mitte bei diesem Beispiel genau durch den L-Punkt bei 3.3 \AA^{-1} führt. Im mittleren Bild ist die Impulshalbkugel zusätzlich in der bekannten FLUX-Ebene abgeschnitten, wobei außerdem die periodische Fermi-Fläche in dieser Ebene, entsprechend dem Bild ganz unten, dargestellt ist. Der Schattenwurf als Projektion der Halbkugelschale auf die oberflächenparallele Basisplatte (braun) entspricht den zu erwartenden Detektorbildern, da die Impulshalbkugel im Experiment durch ein homogenes elektrisches Feld auf die ebenfalls oberflächenparallele, ortsauflösende Detektorfläche abgebildet werden wird.



Bei den durchgeführten Photoemissionsexperimenten werden gebundene Elektronen aus dem Kristallpotential herausgelöst. Dabei wurde mit verschiedenen konstanten Anregungsenergien gearbeitet, welche durch einen Monochromator am Strahlrohr eines Synchrotrons zur Verfügung gestellt werden können. Angenommen, die Fermi-Energie wäre gleich Null und alle Elektronen auf der komplizierten dreidimensionalen Fermi-Fläche hätten demnach keine Energie. Werden diese außerdem als freie Elektronen behandelt, für welche die parabelförmige Dispersionsrelation gilt, so entspricht eine konstante Anregungsenergie einer Kugeloberfläche im Impulsraum. Denn alle Fermi-Elektronen, die beispielsweise ein Photon von 42 eV absorbiert haben, müssten auch einen Impuls von $k = \hbar^{-1}\sqrt{2mE} = 3.3 \text{ \AA}^{-1}$ aufweisen und ein konstanter Impuls im dreidimensionalen Impulsraum ergibt eine Kugeloberfläche. Daher werden für das Experiment verschiedene sphärische Schnitte durch das periodische Zonenschema im Impulsraum von Belang werden. Die Abbildung 1.20 zeigt den geschilderten Fall, wobei der untere Teil (in [-1-1-1]-Richtung) der Kugeloberfläche abgeschnitten ist, da lediglich Elektronen, die aus der [111]-Oberfläche heraustreten, auch gemessen werden können. Abgesehen von der Anpassung an das innere Potential V_0 und die Berücksichtigung der Austrittsarbeit ist der dargestellte Impulsraum die theoretische Arbeitsgrundlage bei der späteren Interpretation der Ergebnisse und bei der Erstellung verschiedener Modellbilder, weshalb in der Abbildung 1.20 der Bezug zwischen Parallelimpulsen (hemisphärische Verteilung) und senkrechten Impulsen (Verteilung bezogen auf eine Schnittebene als Halbkreis) zur unmißverständlicheren Zurechtfindung hergestellt wird – für eine feste, aber wählbare Anregungsenergie.

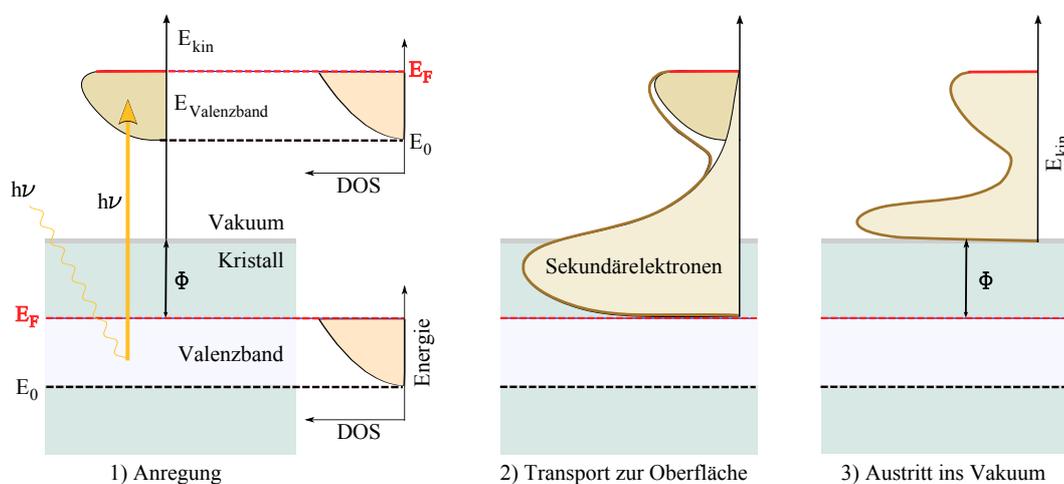


Abb. 1.21: Die Photoemission (UPS) als Drei-Stufen-Modell. 1) Ein Photon ($h\nu \approx 15 \text{ eV}$), aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus hier als einfallende Lichtwelle dargestellt, wird von einem Elektron des Valenzbandes, dessen Zustandsdichte (DOS des dreidimensionalen FEG vgl. Abb.: 1.8) rechts angedeutet ist, absorbiert. Wird das Elektron senkrecht emittiert (normal emission), so beschreibt der Pfeil (orange) die gesamte Energie des Elektrons, die sich in drei Komponenten aufteilt: Bindungsenergie E_B (vom unteren Ende des Pfeils bis zum Schnittpunkt mit E_F), Austrittsarbeit Φ (von E_F bis Kristalloberfläche) und kinetische Energie E_{kin} als verbleibender Anteil. Viele solcher Anregungen bei fester Photonenenergie bilden zusammen das Valenzband ins Vakuum ab. 2) Sekundärelektronen (hellbraun) entstehen als untrennbarer Teil der Abbildung, wenn auf dem Weg ins Vakuum inelastische Streuungen am Gitter oder an anderen Elektronen auftreten. 3) Elektronen, deren kinetische Energie kleiner ist als die Austrittsarbeit, können die Oberflächenbarriere nicht überwinden und werden nicht abgebildet.

1.5 Photoemission

Albert Einstein bekam 1921 den Nobelpreis für Physik nicht für die Relativitätstheorie, sein Hauptwerk, sondern für die Erklärung des Photoelektrischen Effekts. Vorausgegangen war unter anderem ein Experiment von Wilhelm Hallwachs, das 1886 zeigte, wie durch Beschießen mit geeignetem Licht, die aus einem Metall austretenden Elektronen die Entladung eines Elektroskops bewirken können. Neben dem damals bekannten Glühelektrischen Effekt war der Lichtelektrische Effekt gefunden.

Die Photoemissionsspektroskopie (PES – Photo **E**mission **S**pectroscopy), im Falle von Anregungsenergien $h\nu < 100 \text{ eV}$ auch UPS (Ultraviolet **P**hotoemission **S**pectroscopy) genannt, und insbesondere die winkelaufgelöste Photoemission kurz ARPES (**A**ngular **R**esolved **P**hoto **E**mission **S**pectroscopy) oder auch ARUPS (angular resolved UPS), gehören zu den wichtigen Standardmethoden bei Untersuchungen der elektronischen Struktur von Kristallen und Festkörpern.

1.5.1 Das Drei-Stufen-Modell

Das gängige Modell zur Interpretation von Photoemissionsspektren ist das Drei-Stufen-Modell, in welchem der Photoeffekt ausgehend von einem gebundenen Zustand in die drei Prozesse der Anregung, des Weges zur Oberfläche und des Überwindens der Oberflächenbarriere unterteilt wird, endend mit einem freien Elektron im Vakuum. Abbildung 1.21 skizziert den Einfluß dieser drei Prozesse, die im folgenden erläutert werden.

1. Anregung: Bei der Anregung eines Elektrons erfährt dieses einen Übergang von seinem besetzten Anfangszustand in einen unbesetzten Endzustand. Beide elektronischen Zustände können mit dem Bändermodell beschrieben werden, wobei der Endzustand über dem Fermi-Niveau liegt und der Anfangszustand unterhalb der Fermi-Energie. Eine solche Anregung wird für einen bestimmten Anfangszustand nur dann erfolgen, wenn die Photonenenergie und die Impulsaustauschvektoren im Kristall genau zu einem der möglichen Endzustände passt und mindestens Energie- und Impulserhaltung gegeben ist.
2. Transport: Auf dem Weg aus dem Festkörper (bulk) an die Oberfläche (surface) wechselwirken die Elektronen untereinander, indem sie elastische und inelastische Stöße vollführen. Bestenfalls nur etwa 10 % aller emittierten Elektronen dringen bei den durchgeführten Experimenten ungehindert bis an die Oberfläche. Das bedeutet für den Fall eines Zweielektronenereignisses, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei ungestreute Elektronen vorzufinden, nur maximal 1 % betragen kann (ein Sonderfall, der diese Zahl begünstigt, beruht auf dem Auger-Effekt in der Bleiprobe, welcher jedoch der Paarphotoemission (DPE) von Supraleitungselektronen entgegenwirkt und letztlich nicht positiv beiträgt). Bei sehr niedrigen kinetischen Energien spielen Wechselwirkungen mit dem Kristallgitter (Phononenstöße) eine zunehmende Rolle. Die in erster Linie energieabhängige Streuwahrscheinlichkeit wird üblicherweise mit der mittleren freien Weglänge ausgedrückt.
3. Übergang ins Vakuum: Alle Elektronen, deren vertikale Impulskomponenten ausreichender Energie zur Überwindung der Austrittsarbeit Φ entsprechen, können die Oberflächenbarriere überwinden und ins Vakuum austreten. Beträgt die Anregungsenergie $h\nu = \Phi$, so können praktisch nur Elektronen aus den obersten besetzten Zuständen an der Fermi-Kante senkrecht austreten, weil die zur Verfügung stehende Energie nicht ausreicht, um zusätzlichen Parallelimpuls zu nähren. Bei größeren Anregungsenergien können dann sowohl mehr Parallelimpuls, als auch größere Bindungsenergien E_B spektroskopiert werden, bis irgendwann eine bestimmte Photonenenergie ausreicht, um den Boden des Valenzbandes E_0 zu erreichen, oder den interessierenden Bereich an der Fermi-Kante, typischerweise die erste Brillouin-Zone, vollständig abdecken zu können.

Die Kinematik bei der Photoemission ist in Abbildung 1.22 für zwei Fälle dargestellt. Rechts ist unten im Kristall als Beispiel ein Impulsvektor eines gebundenen Elektrons rot dargestellt, der aus einer vertikalen (k_{\perp}) und einer parallelen (k_{\parallel}) Teilkomponente besteht. Diese sind hier gerade so gewählt, daß die vertikale Komponente genau der Austrittsarbeit $\Phi = \hbar^2 k_{\Phi}^2 / 2m$ entspricht und die parallele Komponente gleich dem Fermi-Impuls k_F ist, woraus sich ein intrinsischer Winkel θ von 55° ergibt. Bei dem Übergang ins Vakuum bleibt von der vertikalen Komponente definitionsgemäß nichts übrig ($k_{\perp} = k_{\Phi} \rightarrow p_{\perp} = 0$), so daß sich der Emissionswinkel analog dem Snelliusschen Brechungsgesetz auf $\theta = 90^\circ$ vergrößert, während die parallele Impulskomponente erhalten bleibt ($p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel}$).

Weiterhin ist die Anregungsenergie mit 13.8 eV genau so groß gewählt, daß damit die Energie dieses Beispiелеlektrons genau der Fermi-Energie von Blei entspricht (9.4 eV), womit sich der exemplarische Fall in der Parabeldarstellung ganz oben rechts auf der roten Linie (E_F) wiederfindet. Tieferliegende Energien sind durch größere k_{\perp} -Werte oder Elektronen mit größeren Bindungsenergien bedingt. Sie fordern ein Kleinerwerden der parallelen Impulskomponente, um den notwendigen Energiebetrag aufbringen zu können, so daß die parabelförmige Begrenzung zustande kommt. Ganz oben ist die Impulskugel eines freien Elektronengases (FEG 1.2) mit Radius $k_F = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$

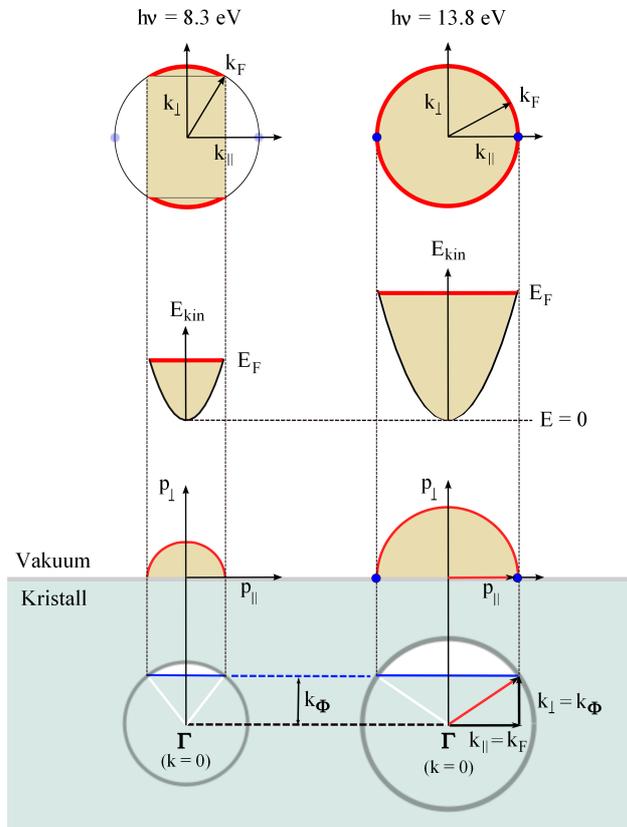


Abb. 1.22: Winkel-, Impuls- und Energiebeziehung bei der Photoemission für eine Anregungsenergie von $h\nu = 8.3 \text{ eV}$ (linke Spalte) und $h\nu = 13.8 \text{ eV}$ (rechte Spalte). Letztere Photonenenergie ist so gewählt, daß im Falle eines Pb-Kristalls alle Impulse unabhängig von der Brillouin-Zone, als Kugel (FEG) angenähert oben dargestellt, ausreichend Energie für einen Übergang ins Vakuum bekämen, wenn also $k_{\parallel} = k_F = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{\perp} = k_{\Phi} = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$ ist. Dann wird der resultierende intrinsische Impuls mit einem Winkel zur Normalen von $\theta' = 55^\circ$ (roter Pfeil im Kristall) beim Übergang ins Vakuum an der Oberfläche zu $\theta = 90^\circ$ gebrochen ($p_{\perp} = 0$ und $p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel}$). Während der extrinsische Fluchtkegel (escape cone) in beiden Fällen den Raumwinkel 2π vollständig abdeckt (Halbkreise an der Oberfläche), hängt der intrinsische Fluchtkegel (weiß) von der Photonenenergie (grauer Kreis) und der Austrittsarbeit (k_{Φ}) ab. Außerdem dargestellt ist die parabelförmige Energie (E_{kin})-Impuls (p_{\parallel})-Beziehung, wobei die Parabel abhängig von der Photonenenergie und bis E_F verschieden weit aufgefüllt wird. Die kleinen blauen Kugeln symbolisieren ein Cooper-Paar mit der Bedingung $k_{\perp} = 0$, welches nur bei ausreichender Photonenenergie ($h\nu_{min} = 13.8 \text{ eV}$ bzw. $2h\nu_{min} = 27.6 \text{ eV}$ für beide Elektronen des Paares) emittiert werden kann, falls ein passender, in $[111]$ -Richtung orientierter, Impulsvektor zur Verfügung steht.

als Näherung der Leitungselektronenverteilung von Blei dargestellt. Im Experiment ist die obere Kugelhälfte von der unteren nicht zu unterscheiden, da nur der Halbraum (2π) über der Oberfläche spektroskopiert werden kann. Elektronen mit negativem k_{\perp} bleiben entweder im Kristall, wo sie durch Streuprozesse ihre Energie abgeben können, oder sie erfahren einen Umklapp-Prozess, aus welchem ein positiver Vertikalimpuls hervorgeht, der das Ereignis damit wieder in der oberen Kugelhälfte ansiedelt.

Als zweites Beispiel ist links mit 8.3 eV eine zufällige Anregungsenergie gewählt, die jedoch kleiner ausfallen sollte als im rechten Fall. Als Quintessenz zeigt sich durch analoge Betrachtung, daß lediglich die Polkappen der Fermi-Kugel (im Bild links oben) photoemittiert werden könnten, da auch weniger Impuls insgesamt zur Verfügung steht. Sollen auf dem Modell der Fermi-Kugel basierend zwei Elektronen vom Äquator als Cooper-Paar emittiert werden (blaue Kugeln), wird dieses erst ab einer Photonenenergie von 27.6 eV möglich (vgl. Abb 4.44). Der Spezialfall, daß beide vertikalen Impulse der Elektronen eines Cooper-Paares anfänglich Null sind, das Paar somit auf dem Äquator liegt, ist besonders begünstigend, wenn nicht sogar notwendig für die Photoemission beider Elektronen, da in diesem Fall beide an den jeweils gleichen oder sogar selben reziproken Gittervektor G koppeln und damit Impuls- und Energieerhaltung erfüllt werden können. Dieses Bild ist prinzipieller Natur, was die Betrachtung des Parallelimpulses anbelangt, denn in diesem ist nicht berücksichtigt, daß immer nur ein Teil der Impulskugel durch eine konstante Anregungsenergie wirklich emittiert werden kann, und so könnte im linken Fall auch ein Experiment stattfinden, indem überhaupt kein Teil der Fermi-Fläche (rot) angeregt wird und nur Emissionen aus dem Inneren der Kugel (weizenfarben) auftreten.

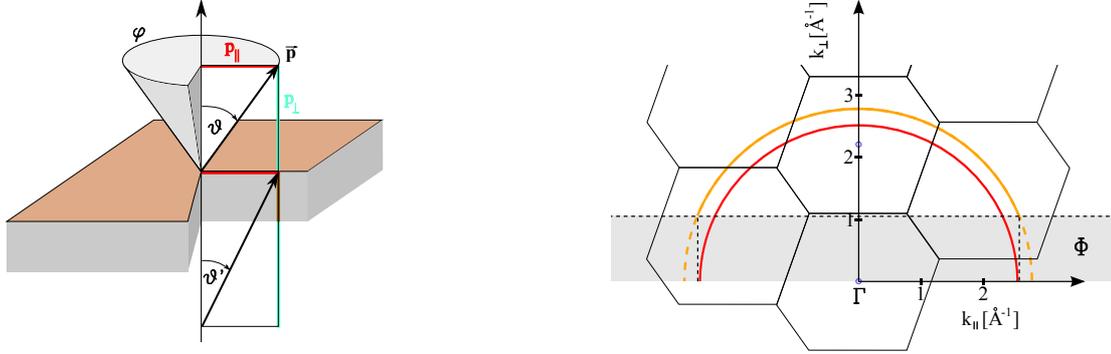


Abb. 1.23: Links: Emissionswinkel in Kugelkoordinaten θ und ϕ . Die parallele Impulskomponente (rot) bleibt bei dem Übergang ins Vakuum erhalten, die Austrittsarbeit (braun) wird von der senkrechten Komponente abgezogen, wodurch sich der intrinsische Winkel θ' gemäß dem Brechungsgesetz auf θ vergrößert. Rechts: subtrahieren der Austrittsarbeit (eine konstante Energie) im Impulsraum: ΓLUX -Ebene.

Eine nützliche Beziehung für den Zusammenhang zwischen Emissionswinkel, Parallelimpuls im Kristall und gemessener kinetischer Energie leitet sich aus dem geometrischen Zusammenhang (Abb. 1.23) leicht ab

$$\sin \theta = \frac{p_{\parallel}}{|\vec{p}|}. \quad (1.36)$$

Mit $p_{\parallel} = \hbar k_{\parallel}$, der Impuls \vec{p} bezieht sich auf das freie Elektron im Vakuum, der Wellenvektor (Impuls) k auf das gebundene Elektron im Kristall, und $|\vec{p}| = \sqrt{2m E_{kin}}$, folgt zunächst

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sin \theta \sqrt{E_{kin}} \quad (1.37)$$

und daraus weiter

$$k_{\parallel} [\text{\AA}^{-1}] = 0.512 \sin \theta \sqrt{h\nu - \Phi [\text{eV}]}. \quad (1.38)$$

Bei der Umrechnung von atomaren Einheiten bezüglich des Impulses in die gängige Einheit des Fourierraumes oder des reziproken Kristallgitters (Impulsraum im Kristall) $1/\text{\AA}$ gilt der Konversionsfaktor

$$p [\text{a.u.}] = 1.8897 \cdot k [\text{\AA}^{-1}]. \quad (1.39)$$

Abbildung 1.23 demonstriert im rechten Bild außerdem, wie im Impulsraum eine konstante Energieveränderung (z. B. die potentielle Energie des inneren Potentials V_0 oder die Austrittsarbeit Φ) aussieht, denn abhängig von der Größe des Gesamtimpulses fällt ein konstanter Energiebetrag bezüglich diesen unterschiedlich stark ins Gewicht – bezogen auf eine konstante Anregungsenergie (orange) wird unten etwa 1\AA^{-1} abgezogen, oben hingegen nur ungefähr 0.3\AA^{-1} . Als Resultat verschiebt sich naturgemäß die halbkreisförmige (hemisphärisch im dreidimensionalen Impulsraum) Verteilung um einen konstanten Betrag, wobei aber im Falle der Austrittsarbeit durch das Brechungsgesetz die Fläche (das Volumen) dabei verzerrt wird.

Der Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und senkrechter Impulskomponente kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$E_{kin} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar\vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k}_\perp|^2 + |\vec{k}_\parallel|^2). \quad (1.40)$$

Unter Berücksichtigung des im weiteren Verlauf näher erläuterten inneren Potentials V_0 gilt weiterhin

$$E_{kin} - V_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (|\vec{k}_\perp|^2 + |\vec{k}_\parallel|^2) \quad (1.41)$$

und damit

$$|\vec{k}_\perp| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0) - \hbar^2 |\vec{k}_\parallel|^2}. \quad (1.42)$$

Um die Struktur der inelastisch gestreuten Sekundärelektronen in den Photoemissionsspektren besser verstehen zu können und späteren Diskussionen zur Verfügung zu stehen, wird noch die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper betrachtet. Der dominante Mechanismus, aufgrund dessen die Zahl der emittierten Elektronen von der Fermi-Fläche reduziert wird, ist die Elektron-Elektron-Streuung, abgesehen von sehr kleinen Anregungsenergien nahe der Photoemissionsschwelle, bei denen die Phononenstreuung dominiert. Angenommen, die Stoßfrequenz $1/\tau$ (τ = Lebensdauer) ist isotrop und nur abhängig von der Energie, so kann die mittlere freie Weglänge λ (Abbildung 1.24) ausgedrückt werden als

$$\lambda(E, k) = \frac{\tau dE}{\hbar dk}. \quad (1.43)$$

In einer klassischen Behandlung kann der Transport des Elektrons durch einen Koeffizienten $d(E, k)$ beschrieben werden, welcher den Anteil der Elektronen, die die Oberfläche erreichen, beschreibt Berglund u. Spicer (1964):

$$d(E, k) \cong \frac{\alpha\lambda}{1 + \alpha\lambda}, \quad (1.44)$$

wobei α der optische Absorptionskoeffizient ist (typischerweise ist die Eindringtiefe $\alpha^{-1} \approx 100 - 1000\text{\AA}$ Huefner (2003)). Im Grenzfall sehr kleiner, mittlerer freier Weglängen gilt $d(E, k) = \alpha\lambda$, so daß nur etwa jedes zehnte Elektron ungestreut die Oberfläche erreicht ($0.01 \cdot 10$).

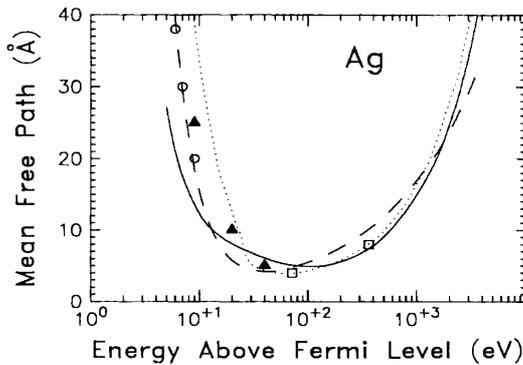


Abb. 1.24: Die mittlere freie Weglänge für Leitungselektronen im Silber (entnommen aus Penn (1987)).

Photoemission und Bandstruktur

In diesem Abschnitt werden gängige Darstellungsformen von verschiedenen Modellbildern gegenübergestellt oder vereint, um die Photoemission eingängiger darzustellen. Zuerst wird die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter veranschaulicht, denn das anregende Photon kann zwar ausreichend Energie für eine Emission zur Verfügung stellen, nicht jedoch den richtigen Beitrag für die Impulsbilanz liefern, da der Impuls des Photons $p = h\nu/c$ nur etwa $7 \cdot 10^{-3}$ a.u. groß ist. Energie- und Impulserhaltung müssen aber unter allen Umständen erhalten bleiben und daher muß bei der Photoemission der Kristall den entgegengesetzten Impuls des emittierten Elektrons aufnehmen, beziehungsweise die vektorielle Differenz zwischen dem Impuls des Anfangszustandes und des Endzustandes kompensieren. Der Kristall vermittelt im Impulsraum durch die reziproken Gittervektoren \vec{G} ähnlich wie bei der Braggbedingung $2\vec{k}\vec{G} = G^2$ (Röntgenstrahlbeugung – ein Beugungsbild ist die Darstellung des reziproken Gitters) zwischen den Wellenvektoren \vec{k} , hier zwischen den elektronischen Zuständen des Anfangs- und Endzustands. Die reziproken Gittervektoren zeigen in bestimmte Richtungen und weisen diskrete Beträge auf.

Abbildung 1.25 zeigt eine in der Literatur in ähnlicher Form öfter auftretende Grafik zur Demonstration des Impulsaustausches. Für gewöhnlich wird in dieser Arbeit die senkrechte Impulskomponente nach oben zeigend dargestellt, hier allerdings in Anlehnung an Literaturbeispiele horizontal verlaufend. Betrachtet werden Photoemissionen entlang der Oberflächen-Normalen (normal emission), was bei Messungen oft als Referenz betrachtet wird und somit eine begründete Sonderstellung einnimmt. Der grau unterlegte Bereich markiert die erste Brillouin-Zone mit den Zonengrenzen $\pm \pi/a$. Darin eingezeichnet liegt die Bandstruktur, bestehend aus einer Parabel (dünne schwarze Linie), die an den Zonengrenzen des periodischen Zonenschemas gespiegelt erscheint, was jedoch treffender betrachtet von den Beiträgen der um \vec{G} verschobenen Anteile herrührt. Das untere Band soll bis zur Fermi-Energie (rote unterbrochene Linie) besetzt sein, so daß wie bei einem Metall noch freie Zustände mit niedrigen Anregungsenergien erreicht werden können. An den Zonengren-

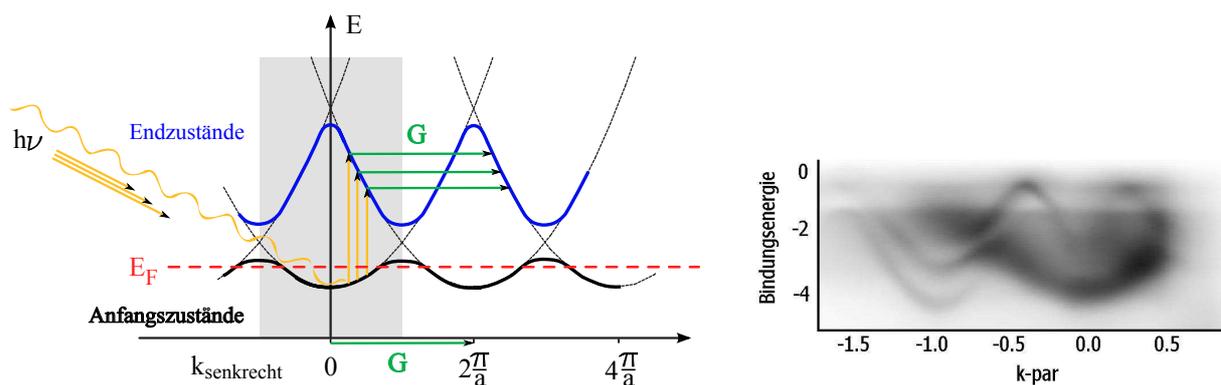


Abb. 1.25: Links: Die parabelförmige Bandstruktur ist von unten bis zur Fermi-Energie E_F mit Anfangszuständen besetzt und weist eine Energielücke an den Zonengrenzen auf (zwischen dem schwarzen und blauen Band). Durch eine Anregung, beispielsweise mit Photonen, wie hier im Bild durch drei unterschiedliche Pfeile (orange) stellvertretend für drei verschiedene Photonenenergien (z. B. 10 eV, 15 eV und 20 eV) dargestellt, können Elektronen in unbesetzte Zustände gelangen, die im Zusammenhang mit der Photoemission auch als Endzustände bezeichnet werden. Bei einem vertikalen Übergang (vertical transition) von einem Anfangszustand in einen Endzustand ist aufgrund der Impulserhaltung eigentlich immer auch ein reziproker Gittervektor G (grün) beteiligt, der allerdings bei der Betrachtung im reduzierten Zonenschema (grau hinterlegter Bereich) aufgrund der Periodizität außer acht gelassen werden kann. Rechts: Parallelimpulse gemessen von Kneedler (1997) an PbS(001) bei $h\nu = 100$ eV.

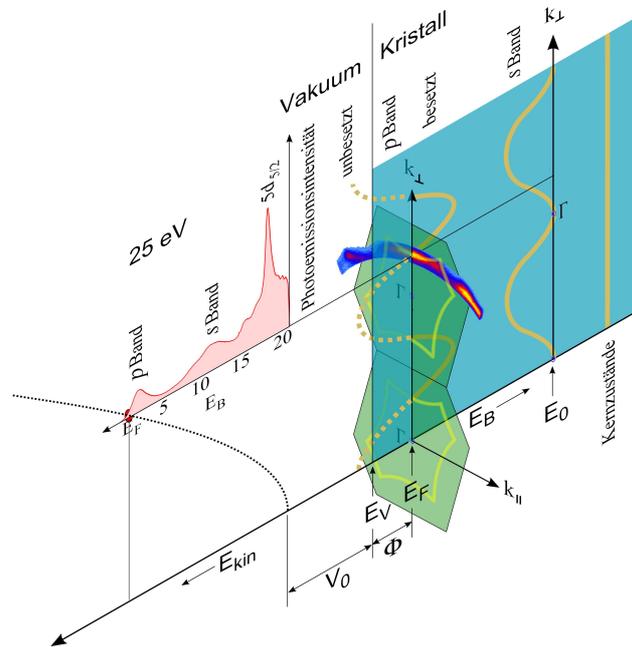
zen entstehen bei dem Übergang vom freien Elektronengas (Parabel, Abschnitt 1.2) zu dem fast freien Elektronengas (Abschnitt 1.2) eine Energielücke durch das Abflachen der stetig verlaufenden periodischen Bänder, wodurch, getrennt vom unteren Band, das unbesetzte obere Band entsteht (blau). Über eine Anregung kann das obere Band besetzt werden und bei einem Übergang des Elektrons ins Vakuum dieses als Endzustand fungieren. Da das Band trotz der Abflachung noch eng mit der Parabelform verknüpft ist, wird in diesem Zusammenhang auch von der „free electron final band dispersion“ gesprochen.

Das reduzierte Zonenschema (grauer Bereich) erhält bereits die gesamte Information der Kristallstruktur, da sich weiter angrenzend diese nur reproduzierend periodisch fortsetzt. Die Anregung durch ein Photon kann in diesem Bild als senkrechter Übergang beschrieben werden, was für viele Interpretationen eine ausreichende Modellvorstellung bedeutet. Tatsächlich aber wird das Elektron über die Kopplung an einen reziproken Gittervektor senkrecht aus dem angeregten Endzustand emittiert, wobei der in Erscheinung tretende Vektor \vec{G} je nach Kristallorientierung der kürzeste überhaupt oder zumindest einer der kürzesten ist, da er zwei benachbarte Zonen miteinander verbindet. Aus dem Bild wird ersichtlich, daß zur Vermessung der senkrechten Bandstruktur verschiedene Anregungsenergien erforderlich sind.

Etwas anders stellt sich der Sachverhalt bei der Betrachtung der Parallelimpulse dar. Abbildung 1.25 zeigt im rechten Bild die von Kneedler (1997) gemessene Dispersion des Valenzbandes von PbS(001) bei 100 eV Anregungsenergie (im Vergleich zu dem Originalbild sind die Farben invertiert und nur der obere Bereich dargestellt). Während die Bandstruktur im Falle der senkrechten Impulse nur durch Variation der Anregungsenergie gemessen werden kann, ist dieses bei der Parallelimpulsuntersuchung (bzw. Emissionswinkel off-normal) auch bei konstanter Anregungsenergie möglich, wobei jedoch folgender Unterschied noch zu beachten ist: Die Bandstruktur beschreibt für jeden Punkt im dreidimensionalen Impulsraum die energetische Lage der verschiedenen Bänder (vierte Dimension) mit unterschiedlicher Besetzungsdichte (DOS, fünfte Dimension). Zur Darstellung der Bandstruktur im eigentlichen Sinne werden daher nur Hochsymmetrielinien als spezielle Pfade durch den Impulsraum verfolgt, um auf diese Weise die Anzahl der Dimensionen zu reduzieren (siehe z. B. Anhang B.2). Hier liegt wiederum der Vorteil bei der Untersuchung von senkrechten Impulsen (normal emission), denn bei entsprechender Ausrichtung und Kristallpräparation wird die senkrechte Impulsachse mit einer Hochsymmetrielinie zusammenfallen (z. B. im FCC-Kristall mit 111-Oberfläche die ΓL -Linie), während die Parallelimpulse immer auf komplizierten Pfaden durch den Impulsraum liegen (vgl. Abb. 1.20).

In der Grafik 1.26 sind verschiedene Modellbilder für Pb(111) miteinander verknüpft. Zunächst ist die senkrechte Impulskomponente des Kristalls (blau) im Gegensatz zu dem vorangegangenen Bild wieder nach oben ausgerichtet und die bekannte ΓLUX -Ebene (grün) mit Schnitt durch die innere Fermi-Fläche (gelb) rechtwinklig dazu gezeigt. Bei $k_{\parallel} = 0$ bzw. $E_B = E_F$ schneiden sich die beiden Ebenen (blau: Bindungsenergie vs. k_{\perp} ; grün: k_{\parallel} vs. k_{\perp}) und die skizzierte Bandstruktur (orange) teilt sich, bezogen auf das obere p -Band, in besetzte Zustände (durchgezogene Linie) und unbesetzte Zustände (unterbrochene Linie). Das untere s -Band reicht bis auf den Boden des für freie Elektronen bindenden Kristallpotentials (bottom of band bei E_0), wobei darunter liegend der oberste lokalisierte Kernzustand ($5d_{5/2}$) vorzufinden ist (vgl. Abb. 1.6). In dieses Bild sind bereits Meßergebnisse in der Form eines Energiespektrums von senkrecht emittierten Elektronen (normal emission) eingetragen, ausgedrückt in Bindungsenergie. Weiterhin ist ein Schnitt durch die ΓLUX -Ebene in Abhängigkeit vom Parallelimpuls zu sehen. Das Energiespektrum reproduziert mit einer entsprechenden Verbreiterung die auf der fortgesetzten schwarzen Achse liegenden Schnittpunkte

Abb. 1.26: Nach der Anregung bestimmter Elektronen im Impulsraum erfolgt deren Emission. Dargestellt sind Meßergebnisse von senkrecht emittierten Elektronen (normal emission, hellrot) und ein Schnitt durch die ΓLUX -Ebene des Impulsraumes (Kreisbogensegment) an der entsprechend angeregten Stelle im periodischen Impulsraum.



mit den Energiebändern sowie die Bindungsenergie des obersten Kernzustandes. Die Parallelimpulsdarstellung gilt entsprechend ihrer Lage im Bild für Elektronen an der Fermi-Kante E_F (roter Punkt im Energiespektrum) und spiegelt die Struktur der Fermi-Fläche für diesen schmalen Ausschnitt wider. Die Höhe des Schnittpunktes der Bindungsenergieachse aus dem gemessenen Energiespektrum mit der senkrechten Impulsachse (bei E_0 oder E_F) muß einer Anpassung unterzogen werden, um Modellbild und Meßergebnis in Einklang bringen zu können. Diese Anpassung wird durch die Berücksichtigung des inneren Potentials (V_0) erreicht, welches sich für Blei auf 11.8 eV bezieht – in der Literatur sind verschiedene Werte zu finden, dieser Wert liefert die beste Übereinstimmung der eigenen Messungen mit dem eigenen Modell der Fermi-Fläche. Die im Vakuum eingetragene Parabel stellt die angeregten Endzustände dar (free electron final band dispersion, normal emission) und durch Variieren der Photonenenergie kann quasi mit der Fermi-Kante auf dieser Parabel entlanggelaufen werden (vgl. Abb. 1.25), wobei sich das gemessene Energiespektrum entsprechend verkürzt und verändert. Durch die Anpassung des inneren Potentials verschiebt sich zum einen der zuerst beschriebene Schnittpunkt zwischen verlängerter Energieachse und senkrechter Impulsachse, und zum anderen auch der Scheitelpunkt der Parabel auf der unteren E_{kin} -Achse, an welcher auch V_0 entsprechend als Abstand zum Vakuumlevel eingetragen ist.

1.5.2 Doppelphotoemission (DPE)

Eine theoretische Behandlung der Doppelphotoemission von Festkörpern und Oberflächen geht auf J. Berakdar zurück, der Berechnungen an einkristallinem Kupfer durchführte. Berakdar (1998) Dabei wird unter verschiedenen Annahmen, auch der Einfachheit halber, die Anregung durch ein elektrisches Feld mit Dipolverteilung beschrieben. Die Rechnungen sind mit der Coulombbeziehung, die auch als optische Eichung bezeichnet wird, durchgeführt, welche sich besonders für statische Felder, im Gegensatz zur alternativen Lorentzeichung $\text{div}\vec{A} = 0$, eignet. Im Vakuum kann dann das skalare Potential $\Phi = 0$ gesetzt werden.

Der Übergang von einem Anfangszustand $|i\rangle$ (initial state) durch eine Anregung in einen Endzustand $|f\rangle$ (final state) kann durch das Übergangsmatrixelement beschrieben werden. Zusammen mit dem Polarisationsvektor $\hat{\mathbf{e}}$ und dem Impulsoperator \mathbf{p} (in der Dipolnäherung entspricht der Impulsoperator dem Dipoloperator), folgt für das Dipolmatrixelement M_{fi}

$$M_{fi} = \sum_j^N \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_j | i \rangle, \quad (1.45)$$

eine Summe aus N Einteilchenoperatoren. Die Anregung eines gemischten Zustandes, bei welchem zwei Orbitale beteiligt sind, ergibt in der Beschreibung durch ϕ_k und ϕ_l als Summe beider Übergänge

$$M_{fi} = \langle \phi_{f,k} \phi_{f,l} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_l | \phi_{i,k} \phi_{i,l} \rangle + \langle \phi_{f,k} \phi_{f,l} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_k | \phi_{i,k} \phi_{i,l} \rangle.$$

Durch Umformung folgt daraus

$$\begin{aligned} M_{fi} &= \langle \phi_{f,k} | \phi_{i,k} \rangle \langle \phi_{f,l} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_l | \phi_{i,l} \rangle + \langle \phi_{f,l} | \phi_{i,l} \rangle \langle \phi_{f,k} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_k | \phi_{i,k} \rangle \\ &= \delta_{i,f} (\langle \phi_{f,k} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_k | \phi_{i,k} \rangle + \langle \phi_{f,l} | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{p}_l | \phi_{i,l} \rangle). \end{aligned}$$

Das ausgeklammerte Kronecker-Delta erlaubt ein Ergebnis ungleich Null nur, falls $i = f$, also wenn der Anfangszustand mit dem Endzustand übereinstimmt. Es muß demnach bereits vorher schon eine Kopplung im Anfangs- oder Endzustand zwischen den Einteilchenorbitalen vorhanden sein, um die Doppelphotoemission zu ermöglichen.

Wird die Doppelphotoemission aus nicht lokalisierten Zuständen, wie bei Emissionen aus dem Valenzband und insbesondere bei niedrigen Photonenenergien, betrachtet, so bietet sich als Berechnungsgrundlage das Jellium-Modell an, bei welchem das Kristallgitter einfach als gleichmäßig verteilter, geladener Untergrund behandelt wird. Elektronen sind in diesem metallischen Halbraum durch das einfache Potential gebunden

$$V_0 = \epsilon_F + W, \quad (1.46)$$

mit der Fermi-Energie ϵ_F und der Austrittsarbeit W , das beim Übergang ins Vakuum einen Sprung auf Null macht ($V_0 = 0$, wenn die vertikale Komponente $z \geq 0$). Gebundene Elektronen können mit ebenen Wellen beschrieben werden, die jenseits der Potentialschwelle exponentiell abfallen

$$\phi_{\epsilon, \vec{k}'}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}'_{\parallel} \cdot \vec{r}_{\parallel}} \cdot \begin{cases} e^{ik'_z z} + R e^{-ik'_z z} & z < 0 \\ T e^{-\gamma z} & z > 0 \end{cases}$$

mit dem Reflexionskoeffizienten $R = \frac{k'_z - i\gamma}{k'_z + i\gamma}$ und dem Transmissionskoeffizienten $T = \frac{2k'_z}{k'_z + i\gamma}$ – Anfangszustände k' werden hier im Gegensatz zu den entsprechenden Endzuständen k stets mit einem

Oberstrich gekennzeichnet. Ein Zweiteilchenzustand kann als symmetrisiertes Produkt von zwei Jellium-Einelektronenzuständen dargestellt werden

$$|\Psi_{\epsilon_i, \vec{k}'_a, \vec{k}'_b}\rangle \approx \frac{1}{\sqrt{2}} [|\phi_{\epsilon_a, \vec{k}'_a}(\vec{r}'_a)\rangle \otimes |\phi_{\epsilon_b, \vec{k}'_b}(\vec{r}'_b)\rangle + |\phi_{\epsilon_a, \vec{k}'_b}(\vec{r}'_b)\rangle \otimes |\phi_{\epsilon_b, \vec{k}'_a}(\vec{r}'_a)\rangle], \quad (1.47)$$

wobei für die Bindungsenergie des Zweiteilchenzustands $\epsilon_i = \epsilon_a(\vec{k}'_a) + \epsilon_b(\vec{k}'_b)$ gilt, mit parabelförmiger Dispersion der Einteilchenzustände. Da der Anfangszustand keine elektronische Kopplung beinhaltet, muß diese über den Endzustand eingebracht werden, in welchem sich die beiden emittierten Elektronen im Vakuumzustand $|\vec{k}_a \vec{k}_b\rangle$ befinden und die Energie $E_a = \frac{1}{2}k_a^2$ bzw. $E_b = \frac{1}{2}k_b^2$ aufweisen, mit der Summenenergie $E_a + E_b = E_f$. Das Produkt der Einteilchenwellenfunktionen muß bei dem Übergang ins Vakuum durch einen Operator der kinetischen Energie \hat{K} asymptotisch in einen Zweielektronenzustand übergehen:

$$\hat{K} |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = \frac{1}{2m}(\mathbf{p}_a^2 + \mathbf{p}_b^2) |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = E_f |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle. \quad (1.48)$$

Der eigentliche Endzustand läßt sich mit Hilfe des Møller-Operators $\Omega^- = (1 + G^-V)$ durch eine zeitumgekehrte Rechnung zurück zum Absorptionsergebnis bestimmen

$$|f\rangle = [1 + G^-(\hat{H} - \hat{K})] |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle = (1 + G^-V) |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle, \quad (1.49)$$

wobei G^- den Greens-Operator des Gesamthamiltonians \hat{H} darstellt und zusammen mit dem Greens-Operator des wechselwirkungsfreien Systems G_0 , der Bedingung

$$G^- = G_0^- + G_0^-VG^- \quad (1.50)$$

genügen muß (Dyson-Gleichung).

Unter Beschränkung der Wechselwirkungen auf die reine Elektron-Elektron-Interaktion, die durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential beschrieben werden kann $V_{ee} = |\vec{r}'_a - \vec{r}'_b|^{-1} \exp(-\lambda |\vec{r}'_a - \vec{r}'_b|)$, mit der Abschirmlänge λ , folgt für die Gleichung 1.49

$$|f\rangle \approx (1 + G_{ee}^-V_{ee}) |\vec{k}_a, \vec{k}_b\rangle. \quad (1.51)$$

Andere Mechanismen wie Plasmonenanregung, Phononeninteraktion oder Streuprozesse unter den Elektronen bleiben unberücksichtigt.

Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit M_{fi} aus Gleichung 1.45 werden die Jellium-Zustände (Gl. 1.47) und die zuletzt aufgeführte Gleichung 1.51 für den Endzustand benötigt. Zur Vereinfachung kann noch der Greens-Propagator des interelektronischen Potentials G_{ee} durch den des freien Elektrons G_0 ersetzt werden, so daß

$$M_{fi}(\vec{k}_a, \vec{k}_b) = \langle \vec{k}_a, \vec{k}_b | (1 + V_{ee}G_0^+) [\hat{\mathbf{e}} \cdot (\mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b)] | \Psi_{\epsilon_i} \rangle \quad (1.52)$$

$$= T_{\text{spe}} + T_{\text{dpe}} \quad (1.53)$$

folgt.

Als Berechnungsgrundlage dienen demnach die beiden Terme T_{spe} (single photoemission) und T_{dpe} (double photoemission). Ersterer weist eine Abhängigkeit

$$T_{\text{spe}} \sim (\hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{k}_a + \hat{\mathbf{e}} \cdot \vec{k}_b) \delta^{(2)}(\vec{k}'_{a,\parallel} - \vec{k}_{a,\parallel}) \delta^{(2)}(\vec{k}'_{b,\parallel} - \vec{k}_{b,\parallel}) \quad (1.54)$$

auf, welche im übertragenen Sinn eine Zweielektronenemission aus zwei unabhängigen Photoemissionen beschreibt, während letztere tatsächlich vom Schwerpunkt $\vec{k}_{a,\parallel} + \vec{k}_{b,\parallel}$ des Zweielektronensystems abhängig ist

$$T_{dpe} \sim \hat{\mathbf{e}} \cdot (\vec{k}_a + \vec{k}_b) \delta^{(2)}[(\vec{k}'_{a,\parallel} + \vec{k}'_{b,\parallel}) - (\vec{k}_{a,\parallel} + \vec{k}_{b,\parallel})]. \quad (1.55)$$

T_{spe} zeigt keine Paarkorrelation im Endzustand und die beteiligten Elektronen müssen jeweils für sich genommen den Auswahlregeln bei der Photoemission genügen. Der Parallelimpuls beim Übergang in den Endzustand im Vakuum bleibt dabei erhalten: $\delta(k'_{\parallel} - \vec{k}_{\parallel})$. Ganz anders unterliegt im Falle von T_{dpe} die Oberflächenkomponente des Schwerpunktes den Auswahlkriterien des gesamten Prozesses, wobei den einzelnen Elektronen Regelverstöße eingeräumt werden können.

Abbildung 1.27 zeigt eine Konsequenz dieser Betrachtung für zwei ausgewählte Beispiele, in denen zwei korrelierte Elektronen unter bestimmten Emissionswinkeln gemessen werden. Wird bei einem Photoemissionsexperiment ein senkrecht zur Probenoberfläche einfallender Lichtstrahl verwendet und Elektronen jeweils rechts und links (entlang dem Polarisationsvektor) unter 40° Neigung zum senkrechten Lichteinfall nachgewiesen, so werden die Elektronen der Theorie entsprechend eine ungleiche Energieaufteilung aufweisen. Anders ausgedrückt ist der T_{dpe} -Beitrag gleich Null, wenn der Schwerpunktimпульs senkrecht zur Polarisation des Photons gerichtet ist. Während die Dipolkeule beim 90° einfallenden Licht parallel zur Oberfläche liegend im Festkörper operiert, steht sie im zweiten Beispiel bei einem 10° flach einfallenden Lichtstrahl beinahe senkrecht im Festkörper. In diesem Fall sollen die beiden Elektronen nicht länger unter jeweils 40° , sondern unter verschiedenen Winkeln zur Normalen detektiert werden: 30° Neigung zur Normalen in die Richtung, aus der das Licht kommt und 50° Neigung zur Normalen in Propagationsrichtung des Lichts – die Winkelsumme beträgt in beiden Beispielen 80° .

Die Schwerpunktskoordinate des Anfangszustandes von Cooper-Paaren muß definitionsgemäß immer gleich Null sein $\vec{k}'_a = -\vec{k}'_b$ und auf die Parallelimpulse bezogen $k'_{a,\parallel} + k'_{b,\parallel} = 0$. Nach Gleichung 1.55 gilt dann für die Cooper-Paare im Endzustand ebenfalls $\vec{k}_{a,\parallel} = -\vec{k}_{b,\parallel}$, damit aufgrund der δ -Funktion $T_{dpe} \neq 0$ ist. Das heißt, daß im Endzustand der Schwerpunkt der Oberflächenimpulse gleich Null sein muß! Fraglich bleibt, inwieweit der Dipoloperator auf den Schwerpunktimпульs Null der Anfangszustände wirkt, um Cooper-Paar-Zustände anregen zu können.

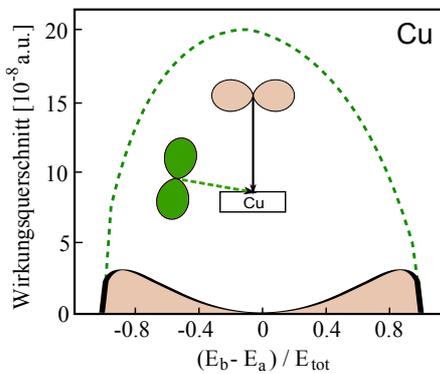


Abb. 1.27: Wirkungsquerschnitte für die Paaremission bei senkrecht einfallendem Licht (normal incidence) bzw. bei 10° flach einfallendem Licht (grazing incidence) bei $h\nu = 45$ eV und einer Energiesumme der beiden Paarelektronen von $E_{tot} = 34$ eV in Abhängigkeit der Energieaufteilung $(E_b - E_a)/(E_b + E_a)$. Der Wirkungsquerschnitt gilt für den Fall, daß beide Elektronen mit einer Theta-Winkelsumme von 80° auseinanderfliegen, d.h. die Voraussetzung im ersten Fall (normal incidence) ist ein gemessenes Elektron bei $\theta = 40^\circ$ rechts und eines bei $\theta = 40^\circ$ links vom Lichteinfallspunkt und in der Lichteinfall-Polarisationsvektor-Ebene; im zweiten Fall (grazing incidence) wird ein Elektron unter 30° rückwärtig in Bezug auf die Einfallrichtung des Lichts gemessen, das andere unter $\theta = 50^\circ$ vorwärts gerichtet. Berechnet für Cu von Berakdar (1998).

1.6 Photoemission von Cooper-Paaren

In diesem Abschnitt sollen auf der Grundlage der beschriebenen Modelle verschiedene Photoemissionsvarianten und Eigenschaften in Bezug auf die Photoemission von Cooper-Paaren vorgestellt werden, welche als Diskussionsgrundlage und zur Anregung weiterführender Betrachtungen sich als nützlich erweisen mögen. Im ersten Teilabschnitt soll die Anregung und daran anschließend die Emission nach der Wechselwirkung mit dem Kristall (Impulsaustausch) betrachtet werden.

1.6.1 Anregung

Cooper-Paar-Elektronen sind im Festkörper am schwächsten gebunden, da sie im Kristallpotential die höchste Bewegungsenergie aufweisen: die Fermi-Energie E_F mit entsprechendem Impuls k_F . Im Modell des freien Elektronengases (Kapitel 1.2) entspricht die Fermi-Verteilung einer homogen ausgefüllten Kugel mit Radius k_F und die Fermi-Fläche, auf welcher sich die Cooper-Paar-Elektronen bewegen, der Kugeloberfläche. Wie dieser Sachverhalt in Bezug auf die durchgeführten Photoemissionsexperimente zu betrachten ist, soll an dieser Stelle vornehmlich am dreidimensionalen Impulsraum eines Bleikristalls erläutert werden.

Zunächst können im periodischen Zonenschema mehrere Einheitszellen im reziproken Raum aneinander gereiht werden, wie in Abbildung 1.28 bereits geschehen. Mit der [111]-Oberfläche nach oben zeigend, sind außerdem die Impulse in Richtung und Größe durch das zugefügte Koordinatensystem festgelegt, wobei der Γ -Punkt den Ursprung wiedergibt. Auch der Schnitt durch die kugelsymmetrische Impulsverteilung mit Radius $k_F(\text{Pb}) = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$ als FEG-Näherung findet in der Skizze ihren Platz, wobei der Tatsache, daß sich diese über die Grenze der ersten Brillouin-Zone hinweg erstreckt, kein besonderer Stellenwert beigemessen werden muß. Zunächst soll der Spezialfall eines Cooper-Paars in Augenschein genommen werden, bei welchem keines der beiden Elektronen einen senkrechten Impuls besitzt – der Fall, daß nur ein Elektron des Paares einen senkrechten Impuls ungleich Null aufweist, ist nicht erlaubt, da sonst ihr Summenimpuls ebenfalls ungleich Null wäre, was einer grundlegenden Eigenart von Cooper-Paaren widerspräche. Vertreter des genannten Spezialfalls liegen auf dem Äquator der Impulskugel, deren mittig ausgeschnittene Scheibe in der Zeichnung blau skizziert ist; die beiden kleinen roten Scheiben zeigen die Stellen, an denen die Paarelektronen liegen (Schnittpunkte zwischen der Äquatorlinie und der Schnittebene ΓLUX).

Die Anregung von Elektronen im Festkörper durch Photonen mit fester Energie $h\nu$ kann in dem einfachen Modellbild als Sphärenschnitt durch den Impulsraum interpretiert werden. Dabei repräsentiert die gekrümmte orangefarbene Linie in der Skizze die maximalen Impulse, die noch mit der bestimmten Photonenenergie a aufgrund der Energieerhaltung aus dem Kristall herausgelöst werden können. Gemäß $h\nu = E = \hbar^2 k^2 / (2m)$ beziffert sich a auf etwa 28 eV Photonenenergie und damit auch kinetischer Energie im Festkörper nach der Anregung; Austrittsarbeit und inneres Potential sind darin unberücksichtigt. Die Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie außerhalb des Festkörpers besäßen bei dieser Messung $E_{kin} = 28 - \Phi \text{ eV}$ und lägen an der Fermi-Kante des gemessenen Spektrums.

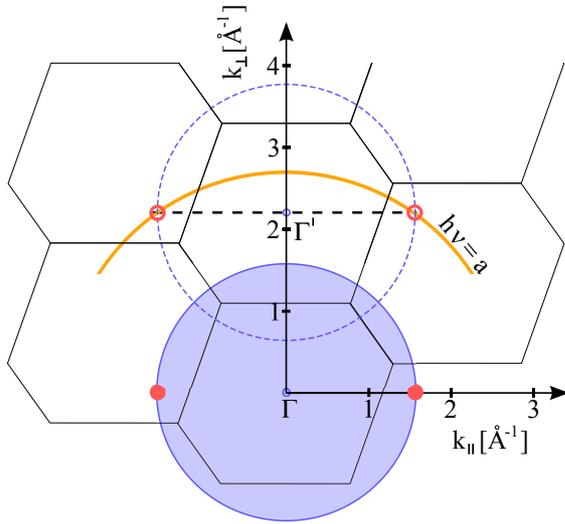


Abb. 1.28: In das periodische Zonenschema der $\Gamma L U X$ -Ebene ist die als Kugel angenäherte Impulsverteilung (Fermi-Kugel) mit Radius $r = k_F = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$ eingetragen. Die beiden roten Kreise sollen ein Cooper-Paar symbolisieren, welches keinen senkrechten Impuls im Anfangszustand aufweist $k'_\perp = 0$. Elektronen, die bei einem Photoemissionsexperiment mit konstanter Anregungsenergie $h\nu = a$ an der Fermi-Kante des gemessenen Photoemissionsspektrums liegen, kommen im dreidimensionalen Impulsraum aus dem Bereich, wo ein entsprechender sphärischer Schnitt durch das reziproke Gitter führt. Die Anregungsenergie ist hier gerade so gewählt, daß die Paarelektronen unabhängig voneinander angeregt werden können – für den Bezug auf das Photoemissionsexperiment muß das Bild in die zweite Zone Γ^1 verschoben werden, da erst hier ausreichend vertikaler Impuls für eine Elektronenemission zur Verfügung steht.

Im zuerst gezeigten Fall können beide Cooper-Paar-Elektronen unabhängig voneinander (unkorreliert) durch zwei Photonen angeregt werden, da beide Elektronen an einer bestimmten Stelle im Impulsraum sitzen und diese Stellen, neben anderen, mit einzelnen Photonen der Anregungsenergie a abgetastet werden können. Es könnte aber auch der Fall einer korrelierten Emission auftreten, wenn zunächst ein Elektron des Paares ein Photon absorbierte, dann über den Austausch von virtuellen Teilchen, welche aufgrund der Paar-Kopplung ohnehin wechselwirken, einen Teil seiner Energie auf das Partnerelektron transferierte, so daß letztlich beide ausreichend Anregung für eine Doppelphotoemission aufwiesen. Ausschlaggebend hierbei wäre nur, daß ein Elektron ohne intrinsisch senkrechte Impulskomponente angeregt würde, was nur bei einer bestimmten Anregungsenergie möglich ist (die Impulskugel kann um weitere Zonen nach oben verschoben werden, wodurch sich quadratisch steigende Anregungsenergien für den (Äquator-)Spezialfall ergeben $a_1, a_2, a_3 \dots$).

Im zweiten Beispiel aus Abbildung 1.29 links ist die Photonenenergie b so gewählt, daß der Schwerpunkt des Cooper-Paares angeregt werden kann, welcher bei einem Impuls von Null, d.h. im Γ -Punkt der Impulsverteilung, liegt. Entsprechend der theoretischen Arbeit von Berakdar soll der anregende Dipoloperator genau auf diese Weise an ein korreliertes Elektronenpaar koppeln. Das Problem bei der Fall-Skizze ist allerdings, daß diese eigentlich nur für Einteilchen gültig ist. Ein einzelnes Elektron im Γ -Punkt sitzend (dann allerdings bei hoher Bindungsenergie und nicht auf der Fermi-Fläche), kann mit der Photonenenergie b angeregt werden, aber ob das auch für den Schwerpunkt eines korrelierten Paares gilt, ist zumindest nicht unbedingt selbstverständlich.

Als drittes Beispiel zeigt das mittlere Bild eine vom (Äquator-)Spezialfall abweichende Situation, in welcher mit einer Photonenenergie c ein Cooper-Paar-Elektron angeregt werden könnte, sein Partner aber ähnlich wie im ersten Beispiel (Abb. 1.28) an einer ganz anderen Stelle im Impulsraum vorzufinden wäre. Der Unterschied ist aber zusätzlich, daß im ersten Beispiel das (einelektronen-)wechselwirkende Photon potentiell beide Paar-Elektronen anzuregen vermag, im zweiten Beispiel allerdings nur eines. Natürlich könnte im ersten Beispiel letztlich das eine Photon

nicht beide Elektronen anregen, da die skizzierten Zustände für den Einelektronen-Impulsraum (oder -Anregungsraum) gelten, so daß es zweier Photonen bedürfte. Es könnte aber ein ähnliches Bild für Zweielektronenzustände skizziert werden, in welchem dann analoge Betrachtungen unter-
nommen werden könnten, wobei das Problem entstünde, daß die Energieaufteilung zwischen den beiden Elektronen ungewiss wäre, bzw. als neue Größe zusätzlich einfließen müßte.

Dennoch wird ein Unterschied bezüglich des Energieaustausches auch in der Einelektronendarstellung deutlich. Wenn zwei Elektronen photoemittiert werden sollen, brauchen beide Elektronen hierfür ausreichend kinetische Energie. Die beiden Elektronen eines Cooper-Paares sind aber bei BCS-Supraleitern weit voneinander entfernt (bei Hochtemperatursupraleitern nicht unbedingt) und stehen durch die Wechselwirkung virtueller Phononen miteinander in Kontakt. Da die Anregungsenergie eines Photons beide Elektronen erreichen muß, kann das im Falle der Schwerpunksanregung (Abb. 1.29 links) nur über die Dipolwirkung des Photons geschehen (klassisch betrachtet würde eine hohe Photonendichte ein echtes Dipolfeld induzieren Berakdar (1998), quantenmechanisch mag das auch mit der Einzelmessung durch ein Photon funktionieren), für die anderen beiden Beispiele nur durch den Austausch virtueller Phononen oder virtueller Photonen. Ein eindrucksvolles Beispiel für einen Energietransfer durch virtuelle Photonen ist der **Interatomic Coulombic Decay** (ICD-Effekt) zwischen Atomen, Molekülen oder Dimeren (z. B. Jahnke u. a. (2010), Havermeier u. a. (2010), Jahnke u. a. (2004a), Cederbaum u. a. (1997)). In Bezug auf Cooper-Paare stellt sich im Vergleich lediglich die Schwierigkeit, daß die Elektronen weit voneinander entfernt über virtuelle Phononen gekoppelt sind und die kurzreichweitige Coulomb-Wechselwirkung (auch vermittelt durch virtuelle Photonen) eher in der direkten Nachbarschaft wirksam ist – in dem Volumen eines Cooper-Paares liegen bei dem BCS-Supraleiter Blei etwa 10^6 andere Elektronen, die allesamt näher zu dem photonabsorbierenden Elektron liegen. Kittel (1988)

In allen drei Beispielen ist die Impulsverteilung des freien Elektronengases (blaue Kugel bzw. Scheibe um den Γ -Punkt im Bild 1.28) in die zweite Brillouin-Zone verschoben betrachtet wor-

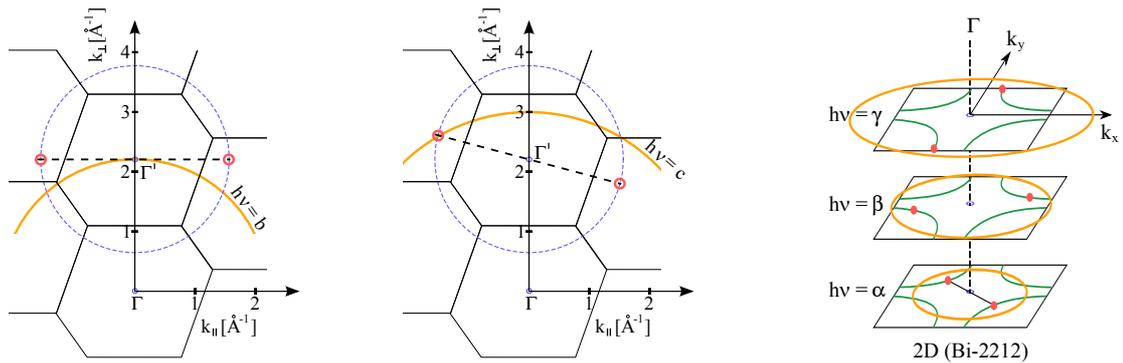


Abb. 1.29: Im Beispiel links ist die Anregungsenergie $h\nu = b$ so gewählt, daß der Γ^{\perp} -Punkt, an welchem der Schwerpunkt des Cooper-Paares liegt, so spektroskopiert werden kann, daß dieser im Bereich der Fermi-Kante der gemessenen Spektren liegt – an dieser Stelle könnte bereits die Bedingung $k'_{\perp} = 0$ fallengelassen werden, da der Schwerpunkt eines jeden Cooper-Paares im Γ -Punkt liegt. Der Dipoloperator vermag auf diese Weise an das Zweiteilchensystem und damit an beide Elektronen gleichzeitig zu koppeln. Im mittleren Bild ist noch die Möglichkeit, nur ein Elektron des Cooper-Paares anzuregen, gezeigt. In diesem Fall gilt immer $k'_{\perp} \neq 0$ und die Anregungsenergie müßte von einem Elektron mittels eines virtuellen Photons über eine weite Strecke auf das Partnerelektron transferiert werden, ohne vorher bei einem beliebigen Elektron auf dem Weg verloren gegangen zu sein. Rechts ist die Fermi-Fläche eines Festkörpers mit zweidimensionaler Impulsverteilung skizziert (Bi-2212). Der Γ -Punkt wird unabhängig von der Anregungsenergie (orangefarbene Kreise) immer spektroskopisch erfaßt.

den. Das bedeutet, daß alle Elektronen im Falle einer Anregung mit dem reziproken Gittervektor \vec{G}_{111} (Gl. 1.2) wechselwirken müßten, wodurch in den Beispielen eins und zwei beide Elektronen mit gleicher Energie und Emissionswinkel θ emittiert würden (da es sich um ein Einelektronenbild handelt, dürfte strenggenommen im Bild 1.28 jeweils nur das rechte oder linke Elektron verschoben um \vec{G}_{111} betrachtet werden, wobei der andere Partner dann im Grundzustand zurückbliebe – hier könnte aber ein Zweielektronenbild für den Spezialfall der gleichen Energieaufteilung skizziert werden, in welchem die Photonenenergie $a' = 2a$ gewählt wird). Im dritten Beispiel (mittleres Bild 1.29) resultieren dagegen Doppelphotoemissionen mit verschiedenen Energien und Emissionswinkeln, da der intrinsische Impuls (vgl. Abb. 1.23) als Vektor vom Nullpunkt Γ zum skizzierten Elektron (roter Kreis) verschieden ausfällt. Die Theorie von Berakdar geht bei der Wechselwirkung vermittelt des gemeinsamen Schwerpunktes davon aus, daß aus diesem Grunde nur der Äquator-Spezialfall emittiert werden kann. Damit schmelze die einst komfortable Ausgangslage in Bezug auf die Abschätzung der Anzahl an Cooper-Paaren (Abschnitt 1.3), unter Einbeziehung der Photoemission, kräftig dahin und die Anzahl an emittierten Cooper-Paaren läge vielleicht nur noch bei 10^{-8} im Vergleich zu den übrigen Leitungselektronen.

Das letzte Bild rechts in der Abbildung 1.29 zeigt eine analoge Betrachtung für den Hochtemperatursupraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Der in Schichten aufgebaute, keramische Supraleiter zeigt eine starke Orientierungsabhängigkeit beispielsweise bei den Parametern Kohärenzlänge und Londonische Eindringtiefe (vgl. Tab. 1.2, Schichtebenen in ab -Richtung, c ist senkrecht dazu), woraus abzuleiten ist, daß die Supraleitung innerhalb der Kupferoxid-Ebenen stattfindet. Entsprechend ist auch die Bandstruktur quasi zweidimensional und der Spezialfall $k'_\perp(e_1) = k'_\perp(e_2) = 0$ ist praktisch immer gegeben. Das bedeutet weiter, daß der Nullpunkt der Leitungselektronenverteilung und Schwerpunkt aller Cooper-Paare (Γ) unabhängig von der Anregungsenergie immer ins Vakuum abgebildet werden kann, was bei einer dreidimensionalen Bandstruktur nur bei diskreten Energien möglich ist. Die Skizze zeigt die gleichbleibende Fermi-Fläche der ersten Brillouin-Zone (die Zonen erstrecken sich nur in der Ebene), welche bei den drei verschiedenen Photonenenergien α, β, γ unterschiedlich weit angeregt werden kann. Dabei können Cooper-Paare innerhalb des jeweiligen Anregungsenergiekreises (orange) emittiert oder zumindest angeregt werden.

Die Erfahrung durch viele Experimente an Atomen, Molekülen und Dimeren verbietet nicht die Vorstellung, daß die Gesamtheit aller möglichen Anregungszustände immer gleichzeitig existiert und durch ein Einzelexperiment daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeitsverteilung eine Möglichkeit ausgewählt wird. Es soll daher im nächsten Abschnitt das Anregungsspektrum des *dreidimensionalen Supraleiters* noch vertieft betrachtet werden, um insbesondere weitere Ergebnisse über die nicht im Spezialfall enthaltenen Fälle zu bekommen.

1.6.2 Impulsaustausch mit dem Kristall

Damit ein energetisch angeregtes Elektron einen Festkörper verlassen kann, muß ein Impulsaustausch stattfinden. Einem geordneten Kristallgitter steht, abhängig vom Kristallaufbau, für diesen Impulsaustausch lediglich ein bestimmter Satz an Impulsvektoren zur Verfügung, welcher aus Basisvektoren und Vermischungen aus diesen besteht. In den vorangegangenen Beispielen erfolgte die Anregung im „ \vec{G}_{111} -Spektrum“ und im nächsten Schritt soll eine alternative Wechselwirkung vorgestellt werden, bei der beide Elektronen nach einer gemeinsamen Anregung voneinander unabhängig den Impulsaustausch mit dem Kristallgitter vollführen.

Abbildung 1.30 veranschaulicht im Bild A die Ausrichtung und Länge des reziproken Gittervektors \vec{G}_{111} , mit Hilfe dessen in den vorangegangenen Beispielen verschiedene Anregungsmechanismen

diskutiert wurden. Die Bilder B und C zeigen andere, ebenso gültige Impulsaustauschvektoren, wie sie bereits bei der Konstruktion der Fermi-Fläche nach Harrison ohne explizite Erwähnung verwendet wurden (siehe Abschnitt 1.4). In Bezug auf das Beispiel der Skizze 1.28 können die identischen Cooper-Paare (rote Kreise) durch eine unabhängige Wechselwirkung mit dem Kristall auch wie im Bild D dargestellt emittiert werden. Daneben gibt es noch unzählige weitere Emissionsmöglichkeiten, die allerdings steigende Anregungsenergien erforderlich machen, da die Impulsvektoren immer größer werden. Während die Impulserhaltung der Gesamtreaktion in den hier demonstrierten Wechselwirkungen dadurch immer eingehalten wird, daß sie bereits für jedes Elektron einzeln gilt, muß die Energieerhaltung der Gesamtreaktion noch näher betrachtet werden, was im nächsten Teilabschnitt erfolgt, nachdem zunächst noch ein anderer Fall kurz diskutiert wird.

Wenn beide Elektronen des Cooper-Paars aus Bild D, oder ebenso ihr gemeinsamer Schwerpunkt mit beispielsweise dem reziproken Gittervektor \vec{G}_{200} , nach entsprechend zugeführter Anregungsenergie Impuls austauschen, dann wird schnell klar, daß die Korrelation im Kontinuum in der Parallelimpulsebene nicht symmetrisch zum Nullpunkt (Mitte des Detektors) wiederzufinden ist, sondern symmetrisch bezüglich der Schwerpunktskoordinate (der Zwischenwinkel ϕ als Winkel in der Parallelimpulsebene zwischen den Vektoren $\vec{p}_{\parallel}(e_1)$ und $\vec{p}_{\parallel}(e_2)$ läge sonst beispielsweise nicht bei 180° , sondern bei 0°).

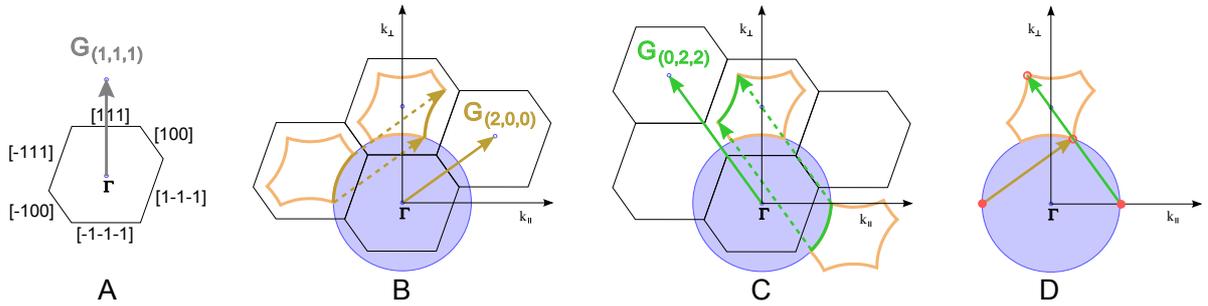


Abb. 1.30: A) Ausrichtung der ersten Brillouin-Zone in der ΓLUX -Ebene und reziproker Gittervektor \vec{G}_{111} . B) Wechselwirkungen der inneren Fermi-Fläche mit dem Gittervektor \vec{G}_{200} bzw. im Bild C) mit \vec{G}_{022} . D) Ein Cooper-Paar am Äquator wird durch den Impulsaustausch mit verschiedenen reziproken Gittervektoren emittiert (vgl. Bild 1.28 Impulsaustausch beider Elektronen mit \vec{G}_{111}).

Beliebige Teilung eines Photons als Annahme

Den folgenden Betrachtungen liegt die Annahme zugrunde, daß sich ein Photon beliebig teilen könnte, um auf diese Weise die jeweils passende Energie den beiden Partnelelektronen von Cooper-Paaren zur Verfügung stellen zu können. Für jedes Elektron auf der Fermi-Kugeloberfläche gilt $k_F^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2$. Zuerst soll die Energie des Anfangszustandes E_i von Elektronen auf der Fermi-Fläche berechnet werden:

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_F^2 \quad (1.56)$$

und die Energie des Endzustandes E_f , wenn diese sich über den reziproken Gittervektor \vec{G}_{111} durch die Anregung vom Kristall abstoßen:

$$E_f(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{k}_F + \vec{G}_{111} \right)^2. \quad (1.57)$$

Für die Parallelimpulskomponente

$$\frac{\vec{p}_{\parallel}}{\hbar} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \quad (1.58)$$

gilt in diesem Fall $\vec{p}_{\parallel} = \hbar\vec{k}_{\parallel}$, da der ausgewählte reziproke Gittervektor senkrecht steht und somit $\vec{G}_{\parallel} = 0$ ist. Die kinetische Energie des freien Elektrons im Vakuum als meßbare Größe beträgt dann abzüglich der Austrittsarbeit Φ

$$E_{kin} = E_f(\vec{k}) - \Phi. \quad (1.59)$$

Zusammen mit der Forderung, daß die Cooper-Paar-Elektronen irgendwo auf der Impulskugeloberfläche liegen können, gilt zunächst für beide Elektronen

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2} + \vec{G}_{111} \right)^2 - \Phi. \quad (1.60)$$

In dieser Gleichung steckt noch nicht die vektorielle Addition von \vec{k}_F und \vec{G} , die sich vereinfachen läßt auf $G \pm k_{\perp}$. Außerdem kann noch berücksichtigt werden, daß die Elektronen eines Cooper-Paares gegenüber auf der Fermi-Fläche liegen. Aus dem Vorfaktor $\hbar/2m$ folgt unter Verwendung der Einheiten Energie [eV] und Wellenvektor [\AA^{-1}] die Konstante 3.81 und es kann für jedes Elektron

$$E_{kin} = 3.81 \left((k_{\perp} + G)^2 + k_{\parallel}^2 \right) - \Phi \quad (1.61)$$

geschrieben werden. Wird jetzt die Energiesumme aus zwei gegenüberliegenden Elektronen gebildet, ändert sich dabei nur das Vorzeichen von k_{\perp} . Die explizite Berechnung ergibt für die Energiesumme $E_{kin}(e_1) + E_{kin}(e_2)$ eine Konstante, die sich bezogen auf die Anregungsenergie ($h\nu = E_{sum} + 2\Phi$) auf 55.5 eV bezieht. Also läßt sich die gesamte Fermi-Fläche durch die Projektion mit einem reziproken Gittervektor in das Vakuum abbilden! Während im Falle der Einteilchenphotoemission immer nur eine Schnittfläche durch die dreidimensionale Fermi-Fläche im periodischen Impulsraum emittiert werden konnte, würde jetzt also die gesamte Fermi-Fläche meßbar werden. Was zuerst überraschend klingen vermag, ist letztlich selbstverständlich, ist doch eingangs die Forderung erhoben worden, daß ein Photon sich beliebig teilen könne.

Abbildung 1.31 visualisiert diesen Sachverhalt, indem links der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Impulskomponenten und der kinetischen Energie für ein einzelnes Elektron dargestellt ist und rechts die berechnete Energiesumme unter der Bedingung, daß beide Elektronen im Anfangszustand entgegengesetzte Impulse hatten (Cooper-Paar-Bedingung). Da der Gittervektor \vec{G}_{111} nicht ganz ausreicht, um die gesamte Impulskugel abzubilden, treten auch negative kinetische Energien auf, so daß ein kleiner Polkappenausschnitt fehlt, was aber durch die Wahl eines höheren reziproken Gittervektors (z. B. \vec{G}_{222}) behoben werden kann. Die Näherung der Oberflächenbarriere als einfache Stufenfunktion und die Annahme, daß sich immer ein passender Endzustand findet (free-electron final state), sind streng genommen zu ungenau, als daß die durchgeführte Rechnung exakt stimmen könnte.

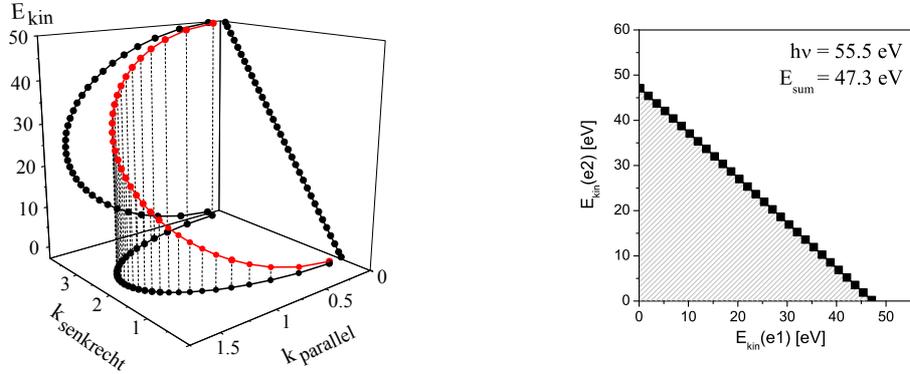


Abb. 1.31: Links: kinetische Energie in Abhängigkeit von den Impulscomponenten k_{\perp} und k_{\parallel} für ein Elektron auf der Fermi-Fläche (FEG-Kugel), das über den reziproken Gittervektor \vec{G}_{111} emittiert wird. Rechts: Energiekorrelationsdiagramm für eine Anregungsenergie von 55.5 eV, für das der energetisch erlaubte Bereich schraffiert dargestellt ist. Wird für zwei entgegengesetzte Elektronen ($k_{\perp}(e_1) = -k_{\perp}(e_2)$ und $k_{\parallel}(e_1) = -k_{\parallel}(e_2)$) wie im Bild links die Energie errechnet, so liegen diese Fälle (schwarze Punkte) an der DPE-Fermi-Kante, weisen also eine konstante Energiesumme $E_{kin}(e_1) + E_{kin}(e_2)$ auf.

Von Seiten der Energie- und Impulserhaltung ist also keine Verletzung festzustellen, wenn beide Elektronen unabhängig voneinander behandelt werden. Inwieweit diese Annahme gerechtfertigt ist, entscheidet der Wechselwirkungsmechanismus nach einer Anregung. Kann dabei eine beliebige Energieportion von einem Elektron auf das andere übertragen werden, beziehungsweise kann bereits in der Anregung die zur Verfügung stehende Energie beliebig aufgeteilt werden, so dürfte die gesamte DPE-Fermi-Kante (Punkte im rechten Bild) von Cooper-Paar-Elektronen besiedelt sein. Das gilt allerdings nur für diskrete Anregungsenergien, da die Wechselwirkung nur mit bestimmten Gittervektoren zustandekommen kann. Während bei der Einelektronenphotoemission immer ein Stück der Fermi-Fläche angeregt werden kann, geschieht das für den hier beschriebenen Fall nur bei ganz diskreten Photonenenergien, was auf die Einhaltung der Cooper-Paar-Forderung ($k_{\perp}(e_1) = -k_{\perp}(e_2)$ und $k_{\parallel}(e_1) = -k_{\parallel}(e_2)$) zurückzuführen ist. Auch wenn die Anregung nicht zwingend über den gemeinsamen Schwerpunkt der beiden Elektronen, also den Impuls des Quasiteilchens, erfolgen muß, zeigt die durchgeführte Betrachtung, daß trotzdem nur Doppelphotoemissionen im Zusammenhang mit Cooper-Paaren möglich sind, wenn die Abbildung des Schwerpunktes ins Vakuum ermöglicht ist, d.h. der Γ -Punkt doppelphotoemittiert wird.

Es müßte daher bei der Durchführung der Experimente der Γ -Punkt in der einfachen Photoemission gesucht werden, und anschließend die Photonenenergie verdoppelt werden.

Die errechnete Anregungsenergie von 55.5 eV ist insofern nicht ganz richtig, als daß darin das innere Potential V_0 unberücksichtigt ist. Im Ergebniskapitel werden diesbezüglich noch Anhaltspunkte zu finden sein, die bei der Auffindung des Γ -Punktes hilfreich sein könnten. Generell kann mit jedem reziproken Gittervektor der Γ -Punkt angeregt werden, also auch durch solche, die nicht senkrecht wirken, was an der prinzipiellen Situation nichts verändert (unterhalb 100 eV Anregungsenergie kommt nur eine sehr kleine Auswahl von Gittervektoren in Betracht, siehe 4.1.2). Vorwegnehmend kann darauf hingewiesen werden, daß bei den durchgeführten Experimenten an supraleitendem Pb(111) keine der gammapunktabbildenden diskreten Photonenenergien verwendet wurden, da die Kenntnis darüber erst mit dem später verfolgtem Schreiben dieses Kapitels einherging. Anders verhält es sich mit dem untersuchten Hochtemperatursupraleiter $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, bei welchem der Γ -Punkt unabhängig von der Photonenenergie immer abgebildet wird. Hierbei stellt sich eine ganz

andere Problematik durch die Unkenntnis über den Wechselwirkungsmechanismus. Denn wären tatsächlich Elektronenlöcher die gebundenen Paare der supraleitenden Quasiteilchen, könnte bei der Doppelphotoemission höchstens eine ganz indirekte und schwache Korrelation durch die umgebenden Elektronen gefunden werden.

Kapitel 2

Experiment

Untersuchungen an Supraleitern erfordern zunächst neben der Auswahl und dem Beschaffen eines geeigneten Repräsentanten einen Kühlmechanismus, welcher die entsprechende Probe in die supraleitende Phase unterhalb der Sprungtemperatur bringt. Mit der Photoemission als Experimentiermethode der Wahl gilt es neben dem Bereitstellen einer erforderlichen Lichtquelle und des spektroskopischen Aufbaus, weiterhin zwei Voraussetzungen zu erfüllen: die Realisierung einer 1) atomar sauberen Probenoberfläche, sowie im Falle der Impulsspektroskopie auch einer 2) extrem glatten Oberfläche. Dabei ist es fast immer vorteilhaft, für manche Experimente auch notwendig, sich eines gezüchteten Einkristalls als Probe zu bedienen, denn nur auf diese Weise überlagern sich alle gewonnenen Informationen bzgl. der parallelen Impulse, die einen wesentlichen Charakter einer Probe ausmachen, zu einem kohärenten Bild. Liegen die photoemittierenden Kristallzellen dagegen unsortiert (polykristallin) im Ortsraum an der Oberfläche vor, so vermischen sich auch unkontrolliert die Informationen ihrer Impulsräume. Für die durchgeführten Experimente ist jedoch eine einkristalline Probe streng genommen nicht notwendig, denn eine Korrelation in den Parallelimpulsen sollte unabhängig von Kristallorientierungen nachweisbar sein, solange es sich nur um eine hinreichend glatte Oberfläche handelt, so daß die Definition von parallel in Bezug auf zwei korrelierte Elektronen sinnvollerweise für beide dieselbe ist. Das Experimentieren mit einer polykristallinen Probe könnte sogar durchaus als lohnenswert erscheinen, vor dem Hintergrund eines ungewollten Unterlegens bestimmter Auswahlkriterien im Zusammenhang mit matrixelementabhängigen Anregungsmechanismen.

Damit eine saubere Oberfläche möglichst lange als solche verbleibt, ist außerdem das Experimentieren im Vakuum unerlässlich. Obgleich auch andere Komponenten des Experiments Vakuumbedingungen erfordern, beispielsweise ist die mittlere Reichweite langsamer Elektronen an Luft so gering, daß Photoelektronen den Detektor nicht erreichen könnten, zeigt sich doch die Lebensdauer der sauberen Oberfläche, was den Anspruch an die Vakuumgüte anbelangt, als ausschlaggebend. Bei einem Umgebungsdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar beträgt die Wiederbedeckungszeit, also die Zeitspanne, die im Mittel verstreicht, bis eine saubere Oberfläche mit einer atomaren Lage von Molekülen oder Atomen des Umgebungsgases bedeckt ist, gerade mal eine Sekunde, was schnell verdeutlicht, daß für eine mehrstündige Messung ein um einige Größenordnungen leereres Vakuum erforderlich ist.

Im folgenden sollen die genannten Komponenten der Kühlung, Probenpräparation, Detektion und Datenaufnahme, Spektroskopie, Lichtquelle und Vakuum näher erläutert werden.

2.1 Tiefe Temperaturen

Um tiefe Temperaturen ($T \leq -100\text{ °C}$) realisieren zu können, wird immer ein Kühlmittel oder eine Form der Kältemaschine oder Wärmepumpe benötigt. Während die frühen Eisschränke zum Ende des 19. Jahrhunderts noch regelmäßig mit Stangeneis als Verbrauchskühlmittel betrieben wurden, welches entweder zuvor im Winter gesammelt wurde oder mit großen Kältemaschinen andernorts hergestellt wurde, hielten etwa 50 Jahre später Kühlschränke mit autonomen Kühlaggregaten (gas- oder strombetrieben) ihren Einzug in reguläre Haushalte. Ähnlich verhält es sich mit den Kühlformen für tiefe Temperaturen, bei denen entweder auf ein extern hergestelltes und in Dewargefäßen transportierbares Kühlmittel als Verbrauchsmaterial zurückgegriffen werden kann, wie flüssiger Stickstoff mit 77 K oder flüssiges Helium mit 4.2 K, oder ein geschlossener Kreislauf, ähnlich dem moderner Kühlschränke, der für den nötigen Wärmeabtransport sorgt. Bei dem Einsatz von flüssigen Kühlmitteln wird entweder ein kühlendes Reservoir benutzt, hierbei wird von einem Badkryostaten gesprochen, oder ein einstellbarer Flüssigkeitsstrom durch eine entsprechende Apparatur, den Durchflußkryostaten, geleitet. Abbildung 2.1 zeigt beispielsweise den Temperaturverlauf des verwendeten Durchflußkryostaten bei einem ersten Kühlttestlauf mit flüssigem Stickstoff.

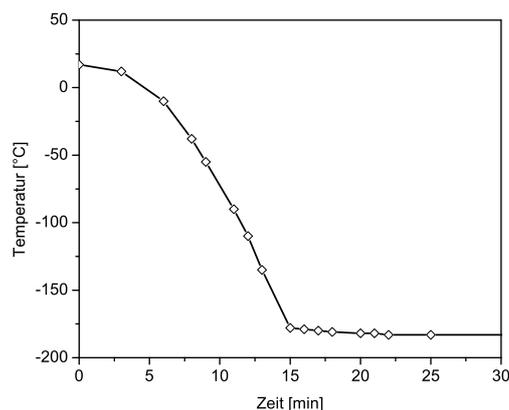


Abb. 2.1: Temperaturverlauf beim ersten Kühlttest des Durchflußkryostaten. Dazu ist ein 100l-Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff benutzt worden, in welchem mittels eines angeschlossenen Gummiballons für leichten Überdruck gesorgt werden kann. Die dabei erreichte Endtemperatur betrug nach 22 min -183 °C , gemessen mit einem PT-1000 Temperatursensor (Platin-Messwiderstand mit $1\text{ k}\Omega$ bei 0 °C) und einer umgebauten Ausleseelektronik (Institutseigenbau als NIM-Einschub).

Bei den durchgeführten Experimenten kam zum einen in Deutschland ein heliumbetriebener Durchflußkryostat (CRYO-Industries: RC102) und zum anderen, was die in USA durchgeführten Experimente anbelangt, ein geschlossenes Helium-Kühlsystem, bestehend aus einem Kaltkopf (ARS: Cryocooler DE-202) und einem Kompressor (APD cryogenics inc.: HC-4), zum Einsatz. Während der Durchflußkryostat abhängig von der externen Heliumzufuhr ist und eine Meßunterbrechung beim Austausch eines leeren Dewars mit einem vollen erfordert (typischerweise nach 24 h), in der außerdem ein Temperaturanstieg, verbunden mit einer temporären Vakuumverschlechterung, unvermeidbar bleibt, kann das geschlossene System davon unabhängig im Dauerbetrieb gehalten werden, abgesehen davon, daß der Umgang mit flüssigem Helium immer auch ein Sicherheitsrisiko beinhaltet. Besteht darüber hinaus keine Infrastruktur zur Wiederverwertung des abfallenden Heliumgases, fallen die laufenden Kosten von derzeit etwa sieben Euro pro flüssigem Liter Helium nicht unerheblich ins Gewicht, denn ein Zulieferer rückvergütet etwa 80% der Kosten, wenn das verdampfte He-Gas aufgefangen wird und zum verflüssigenden Anbieter zurückgelangt. Vorteil des He-Durchflußkryostaten ist dafür, daß sich die Gleichgewichtstemperatur und Kühlleistung sehr

bequem und relativ stabil über die Durchflußmenge regulieren läßt, die allerdings abhängig vom Überdruck im Dewargefäß ist, vor allem bei dem verwendeten Kryostaten älteren Baujahrs, dessen Effizienz vergleichsweise niedrig ist, wodurch ein schnellerer Druckabfall aufgrund eines größeren Heliumverbrauchs zustandekommt. Je nachdem, wie genau welcher Temperaturbereich insgesamt vom Kühlsystem abgedeckt werden soll, kann ein Gegenheizsystem den Aufbau ergänzen. Ein solches kam bei den durchgeführten Messungen lediglich zur Beschleunigung des Auftauvorgangs vor dem Belüften des Rezipienten oder vor einem Probenwechsel zum Einsatz, falls die neue Probe bei einer höheren Temperatur beginnend gemessen werden soll, und wenn eine Probe zum Ausheilen auf bis zu 150 °C geheizt werden mußte. In Ermangelung einer Kühlleistungsregelung ist bei dem geschlossenen Heliumkreislaufsystem mit Kompressoreinheit die Gegenheizung hingegen unerlässlich, falls nicht ausschließlich bei der erreichbaren Endtemperatur gemessen werden soll. Dabei zeigt sich das konstante Gegenheizen auf bis über 100 K oder mehr bei konstanter maximalen Kühlleistung oft als etwas problematisch, denn abgesehen von zusätzlichen Ausfallrisiken bleibt das Vakuum beim Heizen nicht unbeeinflusst und die relativ dicken Stromzuführungen erhöhen den unerwünschten Wärmekontakt mit der Umwelt. Ein zusätzlicher, nicht unerheblicher Nachteil des geschlossenen Systems besteht außerdem in den mechanisch bedingten Vibrationen des Expanders, in dem oberhalb der Probe zyklisch komprimiertes und im Wärmetauscher wassergekühltes Heliumgas expandiert und wieder abgeführt wird. Der Hersteller gibt die Vibrationsamplitude mit $\pm 15 \mu\text{m}$ an, bei einer Frequenz von etwa 1 Hz, jedoch ist durch die Erweiterung des Kaltkopfes um eine aufbauspezifische Probenhalterung, vielleicht aufgrund ungünstiger Schwerpunktverhältnisse, eine sichtbare Schwingungsamplitude von geschätzten 0.5 mm beobachtet worden. Die benötigte Zeit, um ein System von Zimmertemperatur bis zur Basistemperatur herunterzukühlen, kann bei dem Durchflußkryostaten, abhängig von der Durchflußmenge, bei nur 10 min liegen, während der Kompressor hierfür etwa 4 h benötigt. Letztere Zeit hängt dabei empfindlicher von der Größe der zu kühlenden Gesamtmasse, deren Wärmekapazität und Erreichbarkeit über Querschnitte und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der verwendeten Materialien ab (ein über eine Edelstahlhalterung ansteckbares Probenmagazin, aus einem massiven Kupferblock gefertigt, hängt beispielsweise außen am Hitzeschild, Abb. 2.37).

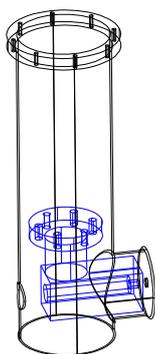


Abb. 2.2: Skizze der beiden aus Kupfer angefertigten Anbaustufen für den Durchflußkryostaten: das Hitzeschild in schwarz – unten offen, hinten mit Öffnung für den Greifarm zum Probentransfer (im Bild links), vorne mit rundem Spektrometerabschlußansatz und mittlerer Bohrung, in welcher sich dann die Probe befindet (im Bild rechts); Probenhalterung in blau (zwei Bauteile) – der untere Quader ist mit einer Innengewinde zur Probenfassung ausgestattet und wird mit dem oberen Zylinder verschraubt.

Abbildung 2.2 zeigt eine frühe Version eines benutzten Probenhalters (blau), umgeben von einem Hitzeschild (schwarz). Beide Teile werden im gezeigten Abstand zueinander auf die entsprechenden Kupferstempel des Kryostaten geschraubt. Der flüssiges Helium oder auch flüssigen Stickstoff transportierende Heber wird in das lange Edelstahlrohr des Kryostaten eingeführt, so daß das verdampfende Heliumgas dann genau oberhalb des blauen Anbauteils expandiert, wobei

die Verdampfungswärme zusätzlich dem System entzogen wird. Die Ableitung des kalten Heliumgases erfolgt dann durch selbiges Edelstahlrohr entlang des dadurch gekühlten Hebers, wobei es so geleitet wird, daß außerdem der weiter oben angebrachte Kupferring, an welchen dann der Hitzeschild montiert ist, effizient gekühlt wird.

Für das gekühlte Probenhaltesystem am Kryostaten sollte demnach ein möglichst guter Wärmeleiter, wie beispielsweise sauerstofffreies Kupfer (Cu-OF) oder Silber als Fertigungsmaterial eingesetzt werden. Abbildung 2.3 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Wärmeleitfähigkeit für hochreines Kupfer und als Vergleich für einen hochreinen Natriumfluorid-Kristall in doppellogarithmischer Darstellung.

Im ionisch gebundenen NaF-Kristall bleiben die Elektronen stark lokalisiert, so daß die Wärmeleitung hier praktisch ausschließlich auf den Gitterschwingungen des wohlsortierten Kristalls basiert. Kupfer ist im Gegensatz dazu eine metallische Verbindung, bei welcher dann die freien Leitungselektronen für die Wärmeleitung überwiegend verantwortlich sind. In polykristallinen Metallen von hoher Reinheit tragen die Leitungselektronen bei allen Temperaturen mehr zur Wärmeleitung bei als die Gitterschwingungen dies vermögen und erst bei zunehmender Verunreinigung oder auch in ungeordneten Legierungen werden beide Beiträge vergleichbar, wenn die mittlere freie Weglänge der Elektronen stark eingeschränkt wird. Daß in den gezeigten Beispielen das Natriumfluorid trotzdem bei Temperaturen um 20 K der bessere Wärmeleiter ist, liegt an den ausgezeichneten Schwingungseigenschaften der kristallinen Struktur. Oberhalb von 20 K verschlechtert die zunehmende Phononenstreuung das Schwingen des Kristalls, bis bei Raumtemperatur kristallines NaF ein etwa 100 mal schlechterer Wärmeleiter ist als ungeordnetes Kupfer. Aber auch Kupfer verliert schnell oberhalb von 20 K eine Größenordnung seiner Wärmeleitfähigkeit, was in diesem Fall auf Elektronenstreuungen zurückzuführen ist. Aus der kinetischen Gastheorie können folgende Zusammenhänge für die Wärmeleitfähigkeit K gefunden werden:

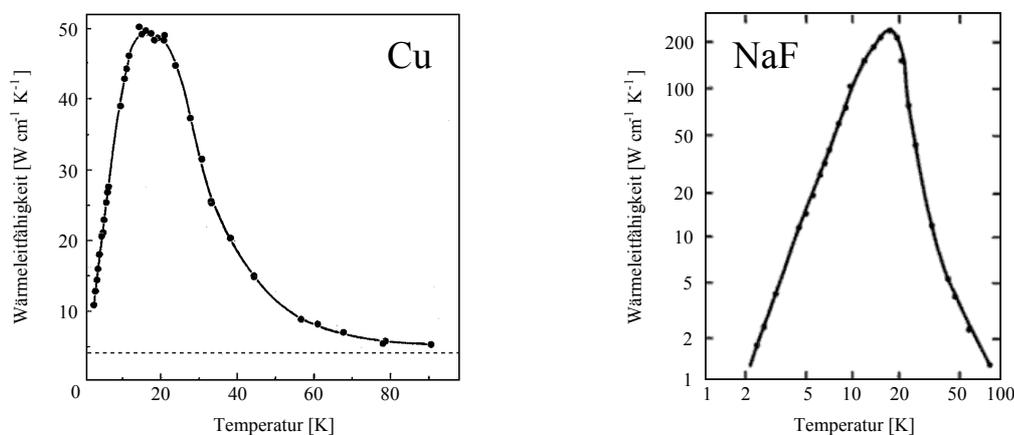


Abb. 2.3: Links: Wärmeleitfähigkeit von Kupfer bei tiefen Temperaturen. Berman u. MacDonald (1952) Die Funktion nähert sich zu hohen Temperaturen dem Literaturwert von $40 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei Raumtemperatur an (gestrichelte Linie). Rechts: Verlauf der Wärmeleitfähigkeit eines hochreinen Natriumfluorid-Kristalls, nach H. E. Jackson, C. T. Walker und T. F. McNelly. Kittel (1988)

$$K_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} l \quad (2.1)$$

$$K_{el} = \frac{1}{3} C_{el} v_{el}^2 \tau, \quad (2.2)$$

wobei v die Geschwindigkeit der Phononen bzw. der Elektronen bedeutet, C die spezifische Wärme pro Volumeneinheit, l die mittlere freie Weglänge von Phononen und τ die mittlere Streuzzeit von Elektronen. Trotzdem C_{el} wesentlich kleiner ist als C_{ph} , überwiegt in Metallen der elektronische Anteil an der Wärmeleitfähigkeit, da die Elektronengeschwindigkeiten um ein Vielfaches größer ausfallen als die entsprechenden Geschwindigkeiten der Phononen.

Bei Temperaturen unterhalb von etwa 20 K erreichen die mittlere freie Weglänge der Phononen und die mittlere Streuzzeit der Elektronen ihr Maximum und es zeigt sich, daß die Wärmeleitfähigkeit dann eine Funktion der Abmessungen der Probe wird. Gleichzeitig frieren jedoch mit sinkender Temperatur Freiheitsgrade zunehmend ein und die Wärmekapazität fällt mit T^3 ab, was sich zum einen am Beispiel des NaF-Kristalls durch den geradlinigen Funktionsteil bei tiefen Temperaturen in der doppellogarithmischen Darstellung zeigt und zum anderen im Falle des Kupfers in Abbildung 2.4 detaillierter dargestellt ist. Am absoluten Nullpunkt verschwindet die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit vollständig.

Abbildung 2.4 skizziert den Verlauf der spezifischen Wärme von Kupfer bei tiefen Temperaturen. Der C_V -Wert [$\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$] (durchgezogene rote Linie) setzt sich wiederum aus einem elektronischen Anteil (schwarze Linie: $C_{V,el}(T) = 0.7 \cdot T$) und einem phononischen Anteil (blaue Linie: $C_{V,ph}(T) = 0.045 \cdot T^3$) zusammen, wobei unterhalb von etwa 4 K zunächst der Anteil der Leitungselektronen an dem Wert der spezifischen Wärme überwiegt, dann jedoch dem schnell wachsenden T^3 -Beitrag des phononischen Anteils oberhalb von 4 K unterliegt. Die spezifischen Wärme des Elektronengases ist linear von der Temperatur abhängig $C_{el} = \frac{\pi^2}{3} D(E_F) k_B^2 T$, worin $D(E_F) = 3N/2E_F$ die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie bedeutet. Üblicherweise wird die rechte Darstellungsform gewählt, in der C_V/T als Funktion von T^2 aufgetragen ist, denn in dieser entspricht der elektronische Beitrag gerade dem Y-Achsenabschnitt. Die spezifische Wärmekapazität oder kurz spezifische Wärme ist zwar oberhalb von 4 K phononendominiert, nicht aber unbedingt

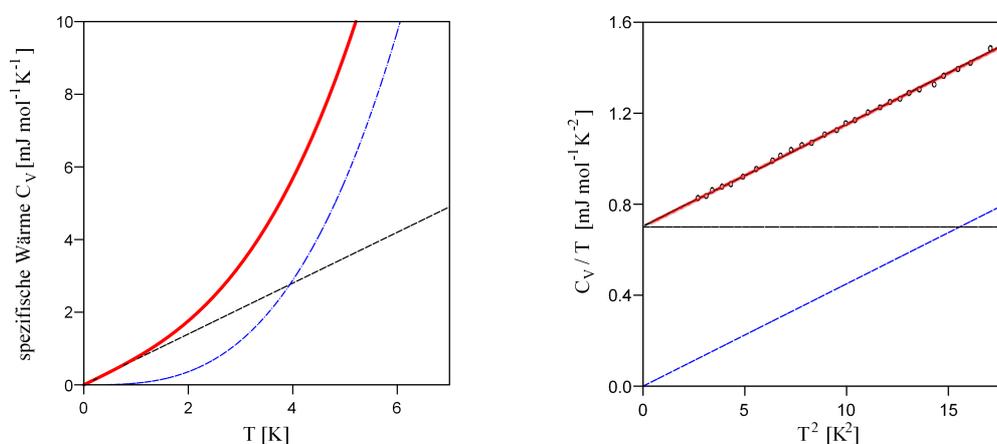


Abb. 2.4: Links: Spezifische Wärme von Kupfer bei tiefen Temperaturen (rote Linie) als Summe des elektronischen Anteils (schwarz) und des phononischen Anteils (blau). Rechts: C_V/T als Funktion von T^2 für die drei Funktionen im linken Bild (eingefügte Messpunkte entnommen aus Rayne (1956)).

auch die Wärmeleitfähigkeit, bei welcher die Geschwindigkeiten der wärmeübertragenden Komponenten nach wie vor eine entscheidende Rolle spielen (vgl. Gleichungen 2.1).

Um ein Zufrieren der Heliumleitung des Hebers bei Kühlbeginn mit noch unverbundenem Heber zu vermeiden, ist darauf zu achten, daß beide Heberteile, insbesondere der für das Dewargefäß vorgesehene, sauber und trocken sind und das Regulierventil für den Durchfluß offen steht, so daß nach vorangehender Hebermontage auf der Kryostatenseite beim Einführen des anderen Endes in das Heliumdewar ein Gasfluß unverzüglich zustande kommen kann. Die Kühlleistung steigt enorm an, sobald flüssiges Helium die kryostatenseitige Heberdüse erreicht oder sogar bei einem zu großen Durchfluß in flüssiger Form diese durchströmt, wobei der Kupferstempel dann mit großer Kühlleistung innenseitig bis auf 4.2 K gebracht werden kann. Die tiefstmögliche Temperatur wird jedoch erst dann erreicht, wenn der Heliumdurchfluß soweit verringert wird, daß es genau im Bereich der Düse zur Verdampfung kommt und die Verdampfungswärme von 0.0845 kJ/mol den verwendeten Kryostaten für den Fall, daß dieser frei von zusätzlicher Kühlmasse in Form von Anbaustufen ist, auf bis 2.8 K zu kühlen vermag. Dabei wird die Abgasleitung von einer speziellen leistungsstarken Pumpe auf etwa 1 mbar Unterdruck gehalten (die Druckmessung des Heliumabgases sollte aufgrund der Gastemperatur mit einem Membranmanometer durchgeführt werden), um die Expansion möglichst effizient ablaufen zu lassen. Rechnerisch ergibt sich dabei eine maximale Kühlleistung von 2.8 W bei einem realistischen Gasdurchfluß von 45 l/min (entsprechend 2 mol/min), von welchem dann noch die Wärmezufuhr durch das Edelstahlrohr und durch Wärmeeinstrahlung abgezogen werden muß (typischerweise liegt bei Temperaturen um 4 K die effektive Kühlleistung unterhalb 0.5 W). Ein mit 100 Litern flüssigem Helium befülltes Dewargefäß erzeugt beim vollständigen Leeren durch Verdampfen 73 m^3 Heliumgas, so daß bei konstantem Gasdurchfluß von 45 l/min der Vorrat maximal 27 Stunden reicht. Die vom Hersteller angegebene Leistung der Kreislaufkühlung beträgt 3.2 W bei 77 K, 1 W bei 10 K und 0.08 W bei 4.2 K.

Abbildung 2.5 zeigt verschiedene Endtemperaturen für unterschiedliche He-Durchflußmengen, wobei mit unkalibrierten Si-Dioden gemessen wurde, so daß die Werte um etwa ± 1 K variieren

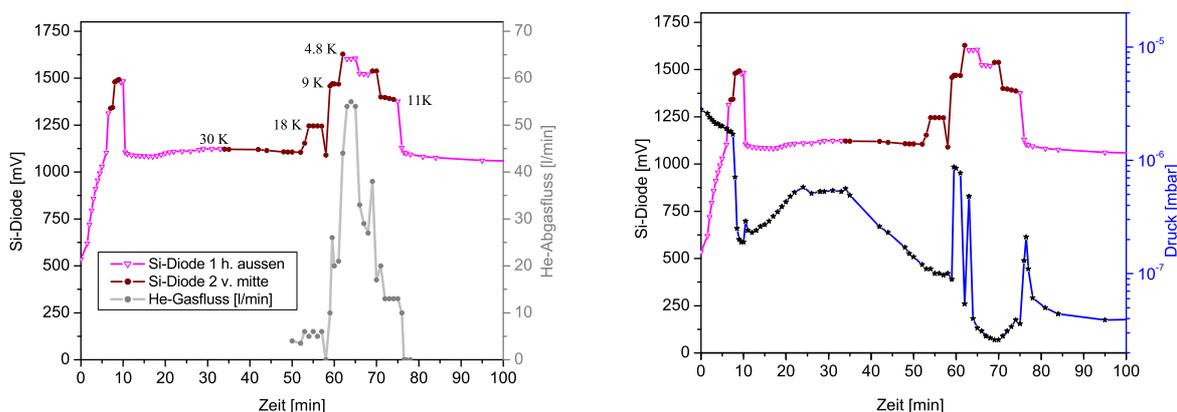


Abb. 2.5: Links: Ungefähre Temperatur bzw. Spannung zweier unkalibrierter Siliziumdioden (abwechselnd ausgelesen), aufgetragen gegen die Zeit auf der linken Ordinate, sowie der zugehörige Heliumgasdurchfluß (Aufzeichnungsbeginn bei 50 min-Marke) auf der rechten Ordinate. Rechts: Restgasdruck im Rezipienten während desselben Kühltests. Bereits kleine Temperaturschwankungen beim späteren Durchführen des Experiments können große Einflüsse auf das Ultrahochvakuumssystem ausüben, da der Kryostat selber auch als Kryopumpe fungiert.

können. Beim Herunterkühlen von Raumtemperatur ist während der ersten zehn Minuten im Prinzip die Endtemperatur bereits einmal erreicht worden, dann ist allerdings bei einem geringen Helium-Durchfluß zunächst abgewartet worden, ob das System zusätzliche Zeit beansprucht, um ins Gleichgewicht zu gelangen, falls größere Wärmekapazitäten mit schlechter Wärmeankoppelung vorliegen sollten¹. Während eine reguläre Durchflußmenge von etwa 50 l(Gas)/min benötigt wird, um die tiefstmögliche Temperatur von ungefähr 5 K zu erreichen, lassen sich hingegen bei lediglich 10 % dieser Menge bereits Temperaturen um 20 K, bei denen die Wärmeleitfähigkeit maximal wird, realisieren.

Aufgrund der T^4 -Abhängigkeit der Wärmestrahlung kann, je nach Komplexität und Größe des Probenhaltesystems, die Verwendung eines Hitzeschildes einen entscheidenden Unterschied in der erreichbaren Endtemperatur bewirken. Bei einem der vielen Versuchsaufbauten, in dem der Kryostat in horizontaler Einbaulage zum Einsatz kam und dabei die hitzeschildlose Oberfläche insgesamt besonders groß ausfallen mußte, ergab das Hinzufügen eines Hitzeschildes aus Aluminiumfolie eine Verbesserung der Endtemperatur von ehemals 14 K auf 9 K. Anschließend ist der Versuch unternommen worden, das Spektrometer zusätzlich zu kühlen, wobei das Diagramm in Abbildung 2.6 den dabei verzeichneten, nur mäßigen Erfolg nach 20 Stunden Kühlzeit zeigt. Als Kühlvorrichtung diente eine mit flüssigem Stickstoff gefüllte Edelstahlkühlfalle, welche über einen CF-100-Flansch an der Vakuumkammer angebracht war. Der Wärmetransport vom Spektrometer zur Kühlfalle erfolgte über einen nicht isolierten, etwa 3×20 mm dicken Kupferlitzenleiter, der sowohl an der geerdeten Al-Abschlußplatte des Spektrometers (siehe Abb. 2.11), als auch am kupferüberzogenen Boden der Kühlfalle angeschraubt werden konnte. Im Diagramm ist der Temperaturverlauf drei verschieden positionierter Meßsonden dargestellt (vgl. Abb. 2.11), wobei die Al-Abschlußplatte praktisch keinen Raumwinkel, vom Probenhalter aus betrachtet, abdeckt und daher nicht zur Verminderung der Wärmeeinstrahlung auf den Kryostaten beiträgt. Das der Probenoberfläche gegenüberliegende Gitter am Ende des Spektrometers, welches einen Gutteil des Strahlungskontakts ausmacht, erreichte bei diesem Versuch lediglich eine Temperatur von -20°C .

¹Das Hinzufügen eines Hitzeschildes kann unter Umständen die Kühlzeiten von wenigen Minuten bis zum Erreichen der Basistemperatur um durchaus 90 min verlängern. Schlichting u. Menzel (1993)

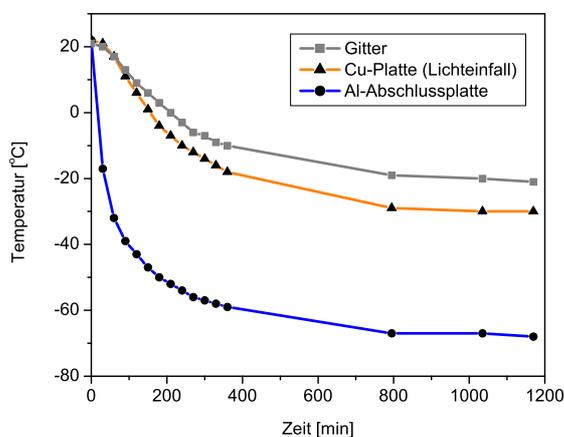


Abb. 2.6: Testweises Kühlen des Spektrometers zur Reduzierung der Wärmeeinstrahlung auf die Probenoberfläche bzw. auf die hitzeschildfreie, dem Detektor zugewandte Kryostatenoberfläche im Spektrometer. Gekühlt wurde über eine mit flüssigem Stickstoff (LN_2) gefüllte Kühlfalle (in der Form eines einfachen Edelstahltopfes), an deren Boden ein extra breites, 30 cm langes Erdungskabel (Kupferlitze) angeschraubt war, welches am anderen Ende mit der geerdeten Spektrometerplatte verbunden war.

Die Wärmeeinstrahlung einer raumtemperaturwarmen Umgebung auf eine wenige Kelvin kalte Probe der Größe 0.78 cm^2 (entsprechend z. B. des untersuchten Bleikristalls in Form einer runden Scheibe von 1 cm Durchmesser) nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$P = \sigma T^4 = 5.6 \cdot 10^{-8} \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \right] T[\text{W}]^4 \quad (2.3)$$

ergibt 33 mW, wobei dieser Wert bis zu einem Faktor 10 kleiner wird, wenn die Oberfläche metallisch glänzend ist, so daß typischerweise 5 mW Wärmeleistung durch Strahlung von der Probe aufgenommen wird. Schlichting u. Menzel (1993) Bei der erwähnten größeren Fläche (4 cm Durchmesser) des Probenhaltesystems einer Versuchsvariante mit horizontaler Kryostateneinbaulage errechnet sich bereits ein beachtlich höherer Wert von 90 mW. Der vom Hitzeschild geschützte Teil eines typischen Aufbaus (der blau gezeichnete Teil in Abbildung 2.2) wird hingegen bei einer Oberfläche von ungefähr 100 cm^2 einer Wärmestrahlungslast von nur etwa 2 mW ausgesetzt, wenn die Temperatur des Hitzeschildes 70 K beträgt – ohne Hitzeschild betrüge bei gut polierten Oberflächen der Wärmeeintrag an dieser Stelle 700 mW.

Problematisch sind und bleiben letztlich vor allem die thermischen Übergänge zwischen den verschiedenen Bauteilen. So besteht beispielsweise der in Abbildung 2.2 gezeigte innere Kryostatenanbau (blau) bereits aus zwei einzelgefertigten Werkstücken, die mit einer Schraube zusammengehalten werden. Die Verbindungsfläche von rund 3 cm^2 wurde mit dünn gewalztem Indium ausgelegt. Eine Verbesserung der Endtemperatur brachte später die alternative Verwendung von Silberleitpaste. Insgesamt bestanden die Probenhaltesysteme mit Probe aus bis zu fünf thermischen Übergängen, wobei im Falle von transferierbaren Proben mindestens einer als nicht permanent ausgelegt sein muß. Ein solcher sollte unbedingt als fest mit dem Probenhaltesystem verschraubbar gebaut werden. Der Test mit einem Schubladeneinsatz aus Kupfer, welcher mittels einer Edelstahlfeder mit nur leichtem Anpressdruck den Kontakt zum Probenhalter bildete, zeigte, daß die Endtemperatur um 15 K höher lag, wenn dabei kein Indium zusätzlich verwendet wurde, was für den Realfall auch nicht vorgesehen war, weil das Probentransferieren dadurch praktisch unmöglich wurde. Eine weitere Alternative zur Verbesserung eines Wärmekontakts bietet die Benutzung von dünner Goldfolie, die, wie bei der Verwendung von Indium oder Silberleitpaste, für eine möglichst große Kontaktfläche sorgt. Je nach Art und Material eines Bauteiles können auch sorgfältig gearbeitete und polierte Flächen ohne zusätzlich kontaktbildendes Material maschinell fest zusammengedrückt werden, um einen guten Wärmetransport zu ermöglichen. Schlichting u. Menzel (1993)

Soll im Verlauf der Versuchsdurchführung eine Probe stark erhitzt werden, eignen sich besonders nicht-metallische Wärmeleiter (wie etwa eine Saphirscheibe oder ein einkristallines dünnes Wolfram-Stäbchen) zur thermischen Entkopplung der Probe von dem Kryostaten, da diese, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, bei höheren Temperaturen durch die geringe mittlere freie Weglänge der Phononen praktisch keine Wärme weiterleiten. Erforderlich wird dabei, daß die Probe separat geheizt werden kann, was sich beispielsweise durch eine Elektronenheizung mithilfe eines glühenden Filaments realisieren läßt.

2.2 Supraleitende Kristallproben

Im Verlauf der Durchführung aller relevanten Versuche sind im Wesentlichen drei Gruppen von Proben untersucht worden, wobei die erste Gruppe keine Supraleiter enthält:

1. dünne Filme auf Substrat: polykristallines Silber auf Siliziumwafer. Die saubere Oberfläche wird durch Aufdampfen im Vakuumsystem hergestellt. Anschließend muß die Probe in die Meßposition am Kryostaten transferiert werden, da das Bedampfen nicht in Detektornähe durchgeführt werden kann.
2. Hochtemperatursupraleiter: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ und $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$. Die saubere Oberfläche wird durch Brechen (cleaving) der Kristalle in der Meßposition realisiert. Ist eine saubere Oberfläche nach beispielsweise 10 Stunden Meßzeit mit kondensiertem Restgas bedeckt, muß eine neue Probe in die Meßposition transferiert werden.
3. BCS-Supraleiter: Pb(111). Der Einkristall muß im Vakuum durch Ionenbeschuß (sputtering) gereinigt werden und anschließend durch Erhitzen wieder ausheilen (annealing). Beide Prozesse können am beweglich und drehbar montierten Kryostaten durchgeführt werden, so daß ein Probentransfersystem nicht unbedingt erforderlich ist.

Um mit einer Bleiprobe die supraleitende Phase zu erreichen, sollte eine Probe von sehr hoher Reinheit verwendet werden. Bei dem Versuch, Supraleitung bei einem handelsüblichen Stück Blei, aus welchem ein Stück zunächst als Stab, dann zur Vergrößerung des elektrischen Widerstandes als gewundene Schlange geformt wurde, mit einer Vierpunkt Widerstandsmessung nachzuweisen, zeigte sich kein Erfolg in Form eines verschwindenden Widerstandes. Auch ein vollständiges Eintauchen der Probe in flüssiges Helium vermochte nicht das gewünschte Resultat zu erbringen. Abbildung 2.7 zeigt in einem doppellogarithmischen Diagramm den dabei gefundenen Verlauf des elektrischen Widerstandes des Bleistabs.

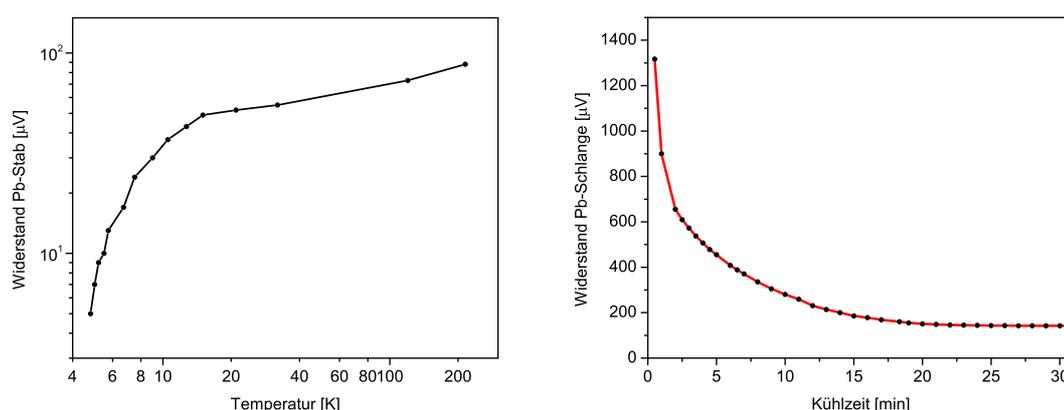


Abb. 2.7: Links: 4-Punkt-Widerstandsmessung an einer gewöhnlichen Bleiprobe. Die Temperaturmessung erfolgte mit einer unkalibrierten Diode. Rechts: Aus dem selben Bleistück ist zur Vergrößerung des Widerstands eine längere und dünnere, gewundene Probe geformt worden, die in einem weiteren Kühlttest untersucht wurde (hier nur gegen die Kühlzeit aufgetragen). Zum einen lag die am Kryostaten erreichte Endtemperatur oberhalb $T_C(\text{Pb}) = 7.2 \text{ K}$, aber auch das Eintauchen der Probe in flüssiges Helium vermochte nicht den Widerstand nahe Null zu bringen.

2.3 Photoemissionsanalysatoren

Durch Photoemissionsmessungen können Einblicke in den Aufbau eines Festkörpers und in das Zusammenwirken seiner verschiedenen Elemente gewonnen werden, denn die herausgelösten Elektronen tragen Informationen bezüglich ihres Ursprungs und Werdegangs aus der Probe in das Vakuum oder auf einen Detektor. Dabei unterscheiden sich emittierte Elektronen in ihrer kinetischen Energie und ihrer Emissionsrichtung, was zusammengenommen ihrem jeweiligen vektoriellen Startimpuls entspricht. Außerdem ist noch der Startort sowie die Startzeit von prinzipiellem Interesse. Da es sich bei den genannten Größen um keine direkt beobachtbaren handelt, bedarf es eines dispersiven Elements – des Spektrometers, und eines intensitätssensitiven Teils – des Detektors, um die Untersuchungen durchführen zu können.

Die Anfänge der Photoelektronenspektroskopie beruhten üblicherweise auf rein energiedispersiven Spektrometern (magnetische Spektrometer, elektrostatische Verzögerungsfilter, spiegelnde und reflektierende Elemente in den verschiedensten Geometrien), mit denen dann verschiedene Punkte (bzw. Emissionswinkel ϕ und θ) um die Probe der Reihe nach vermessen werden, um die jeweilige Energieverteilungskurve (**E**nergy **D**istribution **C**urve, EDC) zu erhalten, die eine relative Intensitätsverteilung entlang der spektroskopierten kinetischen Energie als eindimensionale Funktion widerspiegelt. Der vom Detektor abgedeckte Raumwinkel war hauptsächlich aufgrund schwacher Lichtquellen relativ groß oder variabel gehalten. Später sind dann solche Systeme um Mehrkanalanalysatoren erweitert worden, so daß die gesuchten Energieverteilungsfunktionen praktisch ganzheitlich aufgenommen werden konnten. Die voranschreitende Entwicklung im Umgang mit stetig größer werdenden Datenmengen erlaubte schließlich die spektroskopische Erweiterung auf zwei Dimensionen, womit entweder Energie und ein Winkel gleichzeitig dispersiv gemessen (winkel aufgelöste Photoelektronenspektroskopie: ARPES) oder alternativ die Intensitätsverteilung zweier Winkel bei einer festen Energie bestimmt werden können. Letztere Methode resultiert zunächst in einer Impulsverteilungsfunktion (**M**omentum **D**istribution **C**urve, MDC), wobei hier die zur Oberfläche parallelen Impulse gemeint sind, die im Zusammenhang mit den beiden Winkeln stehen, die dann durch sukzessives Ändern der festen Energieeinstellung um die Energieverteilungsfunktionen erweitert werden können. Dadurch komplettiert sich ein gewonnener Datensatz auf drei Dimensionen schneller, als es das einzelne Messen von Energieverteilungskurven an allen Raumpunkten (Winkelkombinationen) nacheinander ehemals erforderlich machte.

Die im Rahmen dieser Arbeit benutzte spektroskopische Methode erfaßt eine zusätzliche Dimension, so daß gleichzeitig alle drei Impulskomponenten oder anders ausgedrückt, die kinetische Energie sowie zwei zusätzliche Winkel (bzw. den Raumwinkel) aller Elektronen gemessen werden können (3D-ARPES). Der große Unterschied zu den verbreiteten (2D-)ARPES-Aufbauten liegt darin, daß es sich um eine Flugzeitspektroskopie handelt, die somit Kenntnis über die bereits erwähnte Startzeit erfordert – das Messen der Ankunftszeit am Detektor läßt sich leicht bewerkstelligen. Da sich jedoch die Elektronen beim Starten nicht nummerieren lassen und die Reihenfolge bei der Zielankunft am Detektor abhängig von der Geschwindigkeit bzw. des Impulsvektors (also der kinetischen Energie sowie beider Emissionswinkel) ist, muß auf eine gepulste Lichtquelle zurückgegriffen werden, um eine eindeutige Zuordnung aller gemessenen Ereignisse und der daraus resultierenden Bestimmung ihrer Flugzeiten gewährleisten zu können. In diesem Sinne werden Daten nicht gleichzeitig erhoben, wie es beispielsweise ein hemisphärischer Analysator ermöglicht, der die kinetische Energie über den Krümmungsradius der Trajektorien selektiert, sondern seriell. Weiterhin besteht ein großer Unterschied in der unten näher erläuterten Elektronennachweismethode des verwendeten Detektors im Vergleich zu der, die bei den weit verbreiteten ARPES-Systemen zum

Einsatz kommt. Während das angewendete Verfahren auf einem Einzelteilchennachweis basiert und auf diesen spezialisiert ist, vermögen die langsameren Detektoren (Elektronenvervielfacher, Phosphorschirm, CCD-Kamera) typischer ARPES-Aufbauten über ein längeres Zeitintervall registrierte Intensitäten zu integrieren und erlauben somit auch hier wieder das wirklich parallele Erfassen von Intensitätsströmen.² Letztere können daher auch durch Regulieren des Photonenflusses (Öffnen der Strahlrohrschlitze) erheblich größer gewählt werden, während der gepulste Einzelteilchennachweis um viele Größenordnungen geringere Photoströme aufweisen muß. Wenn dann bei solchen Messungen noch zusätzlich die Möglichkeit ausgeschöpft werden soll, mehrere Elektronen selbigen Ursprungs koinzident nachzuweisen, muß zur Untergrundsunterdrückung von falschen Koinzidenzen die Ereignisrate wiederum empfindlich verringert werden, so daß nur etwa bei jedem hundertsten oder tausendsten Lichtpuls ein Ereignis zustande kommt.

2.4 Detektor

Der verwendete orts- und zeitauflösende Detektor (RoentDek HEX80 RoentDek) besteht aus zwei wesentlichen Elementen: den verstärkenden Mikrokanalplatten (MCP, Microchannel Plate) und der ortsauflösenden Drahtverzögerungsanode (Delay-Line Anode), die im folgenden näher erläutert werden.

Microchannel Plates

Die Microchannel Plates dienen als Elektronenvervielfacher und vermögen auf diese Weise einzelne Teilchen durch das Verursachen einer ganzen Elektronenlawine nachzuweisen. Das kann immer dann auftreten, wenn ein Teilchen bei dem Auftreffen auf das MCP über ausreichende Anregungsenergie verfügt, um mindestens ein Elektron aus diesem herauszulösen. Entscheidend dafür ist demnach die Austrittsarbeit der Beschichtung des MCPs, die wie bei den meisten Festkörpern zwischen 2 eV und 5 eV liegt. Lara-Limon u. a. (1996) Photonen können daher beispielsweise ab dem ultravioletten Bereich detektiert werden und in diesem Falle kann das MCP auch als Photomultiplier (Photoelektronenvervielfacher) betrachtet werden. Aber auch im Zusammenhang mit anderen Teilchen aller Art, insbesondere elektrisch geladenen, deren Anregungsenergie durch Beschleunigung im elektrischen Feld künstlich vergrößert werden kann, kommen MCP-Detektoren zum Einsatz, wie im Fall der hier durchgeführten Experimente mit Elektronen.

Die verwendeten Microchannel Plates bestehen aus einer runden, z. B. mit Cr-Ni beschichteten Bleiglasplatte, die einen Durchmesser von 80 mm hat und etwa 1 mm dick ist. Durchzogen ist diese Platte von mehreren Millionen leicht angewinkelten mikroskopischen Kanälen, von denen jeder einzelne nach dem Funktionsprinzip eines Photomultipliers durch das Fördern von Sekundärelektronen als Verstärker wirkt. Ali u. a. (1999) Abbildung 2.8 zeigt ein Foto der verwendeten MCPs sowie eine mikroskopische Aufnahme der MCP-Oberfläche und eine schematische Darstellung der Elektronenvervielfachung. In der Praxis werden zwei oder drei MCPs durch direktes Aufeinanderlegen in Reihe geschaltet und die angelegte Spannung wird so gewählt, daß eine Gesamtverstärkung von $\sim 1 \cdot 10^7$ entsteht. In etwa 10 ns ist eine entstandene Elektronenlawine durch das MCP gelaufen, woraus

²Am Rande sei erwähnt, daß die verwendeten, multi-hit untauglichen, hemisphärischen Analysatoren (Scienta) unter der „Extrembedingung“ von sehr kleinen Photoströmen spektrale Artefakte zeigen können, durch Fehlinterpretationen der Phosphorschirmsignale, welche mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden und letztlich durch Software-Algorithmen in Intensitäten umgerechnet werden müssen. Bei dieser „Extrembedingung“ ist die Einzelteilchennachweismethode klar im Vorteil, unterliegt aber wieder bei steigenden Photoströmen.

sich ein Stromfluß in der Größenordnung 0.1 mA ergibt sowie eine Spannung nach entsprechender Verstärkung (schnelle Vorverstärker mit Verstärkungsfaktor ~ 100) im Bereich von 100 mV.

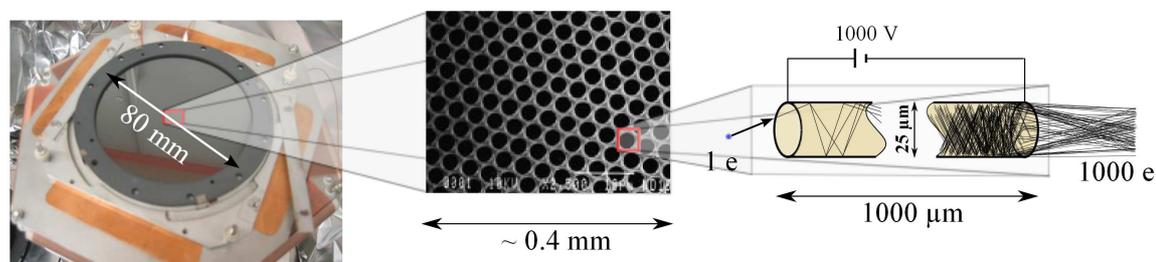


Abb. 2.8: Microchannel Plates: als Foto zwischen zwei Keramikringen, deren Oberseite mit Graphit beschichtet ist, auf dem Detektor montiert (links); mikroskopische Aufnahme (Mitte, entnommen aus [Photonics]) und skizzierte Funktionsweise eines Kanals. Trifft ein Elektron, Ion, oder Photon auf die Wand des MCPs, so werden an dieser Stelle Sekundärelektronen erzeugt. Die angelegte Spannung sorgt für die Beschleunigung aller erzeugten Sekundärelektronen und es entsteht eine gerichtete Elektronenlawine.

Delay-Line Anode

Die Ermittlung des Auftreffortes, also der Stelle, an welcher ein Teilchen die Vorderseite der MCPs traf, erfolgt über einen Kollektor in Form der Anodendrähte, über den der Großteil aller in der Lawine erzeugten Elektronen hinter den MCPs abfließt. Jagutzki (1994) Drei Paare von speziellen Kupferdrähten sind dazu in drei Ebenen (X = innen, Y = Mitte, Z = außen) elektrisch isoliert um eine hexagonale Stahlplatte gewickelt, so daß in der Projektion aller Ebenen in der Mitte ein regelmäßiges Sechseck entsteht, in welchem sich alle drei Ebenen überlappen und an jeder Sechseckseite zum Rand hin angrenzend gleichseitige Dreiecke bilden, in denen sich lediglich zwei Ebenen überlagern. Innerhalb einer Ebene sind die zwei Drähte des Paares mit gleichbleibendem Abstand zueinander parallel von der einen Ecke der hexagonalen Struktur über viele Wicklungen bis zur gegenüberliegenden Ecke aufgespult.

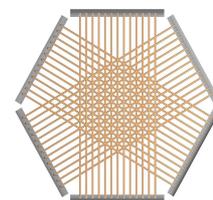


Abb. 2.9: Die Drahtebenen der Hexanode.

Ein Elektronenschauer erzeugt in allen drei Anodendrahtpaaren, also in allen drei Ebenen, ein ähnliches Signal, welches sich dann naturgemäß entlang der Drähte ausbreitet und an den jeweiligen Drahtenden gemessen werden kann. Dabei ist jeweils ein Draht eines Paares, der sogenannte Signaldraht, auf einem um etwa 50 V höheren Potential als das seines Partners, dem Referenzdraht, gelegt. Auf diese Weise lassen sich störende Umwelteinflüsse und Rauschen, das alle Drahtleitungen gleichermaßen betrifft, herausfiltern, indem Signal- und Referenzleitung in einem kleinen Transformator über die beiden Enden der Primärspule miteinander vereint werden. Das Signal einer echten Elektronenlawine ist durch die Potentialdifferenz auf der Signalseite der Spule stärker als auf der Referenzseite und wird daher netto auf die Sekundärspule übertragen, während beispielsweise ein von außen auf alle Drähte induziertes Störsignal das Gesamtmagnetfeld im Primärspulenkreis, und damit auch das der Sekundärspule, unbeeinflusst läßt, da ein identisches Signal von den beiden Enden der Spule beginnend immer genau ein entgegengerichtetes Magnetfeld aufbaut, das sich in der Summe nivelliert. Während ein Puls beim Entlanglaufen in einem Draht eine natürliche Verbreiterung erfährt (Dispersion), entsteht durch die Verwendung des parallel geführten Drahtpaares

eine Lecherleitung (Gerthsen u. Vogel (1997)), die eine geringe Signalabstrahlung für differentielle Signale aufweist und damit eine dispersionsarme Hochfrequenzleitung darstellt.

Ein Beispiel des auf diese Weise gefilterten Signals einer Elektronenlawine, übertragen auf alle sechs Drahtpaarenden, ist in der Abbildung 2.21 gezeigt. In der dabei auftretenden Zeitdifferenz zwischen den Signalankünften an den Enden eines Drahtpaares, also einer Ebene, spiegelt sich die Position der Elektronenlawine wider, denn wird diese beispielsweise genau in der Detektormitte ausgelöst, so brauchen die sechs Signale exakt dieselbe Zeit, um zu allen Drahtenden zu gelangen, während ein Randtreffer eine Zeitdifferenz von bis zu 100 ns verursachen kann. Prinzipiell reichen dann für die endgültige zweidimensionale Ortsbestimmung und zur Beantwortung der Frage, wo auf dem MCP das elektronenlawinenverursachende Teilchen eingeschlagen ist, zwei Drahtebenen aus, da diese zwei linear unabhängige Achsen eines nicht rechtwinkligen Koordinatensystems bilden (mit 60° Öffnungswinkel zueinander). Durch das Vorhandensein einer dritten Ebene lassen sich viele Ereignisse aufgrund der entstehenden Redundanz eindeutig identifizieren, denn insbesondere bei dem Nachweis mehrerer Teilcheneinschläge innerhalb der maximalen Zeitdifferenz von 100 ns, würde es häufig zu Mehrdeutigkeiten durch die Ununterscheidbarkeit der Signale kommen.

Montiert wurde in diesem speziellen Fall die Kombination aus Spektrometer und Detektor auf einem CF-200-Flansch (10"-Flansch) mit der Option, die horizontale Lage des Systems um etwa 80 mm variieren zu können. Wie in Abbildung 2.10 skizziert, gewährleistet ein Arrangement aus sondergefertigten Zylindern und Kolben, das mittels eines handelsüblichen UHV-linear-Bewegungsmanipulators mit Mikrometerschraube kontrolliert werden kann, diese Möglichkeit. Die verschiebbare Halterung wird mit trockenem feinpulvrigen Molybdändisulfid MoS_2 bestäubt, welches eine graphitähnliche Schichtgitterstruktur aufweist und sich daher als Trockenschmierstoff auch im Vakuum eignet. Außerdem ist das den detektorumhüllende UHV-Stahlgehäuse mit Verjüngung auf CF-150-Flanschgröße (8"-Flansch) maßgefertigt worden (in der Abbildung halbiert und mit gelber Schnittfläche dargestellt).

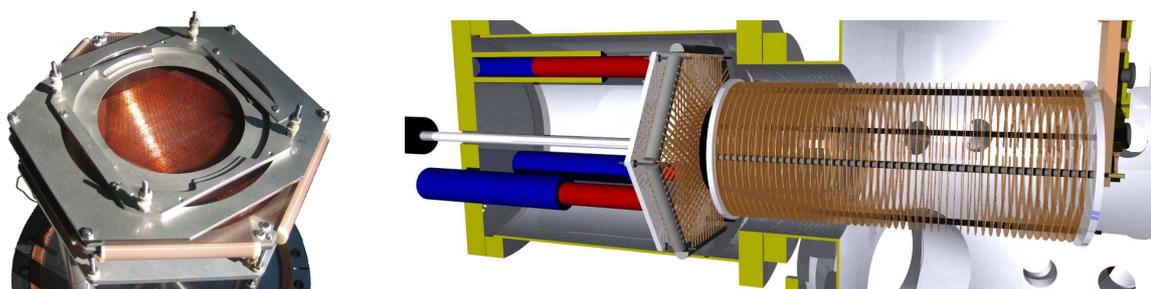


Abb. 2.10: Links: Foto der hexagonalen Delay-Line Anode, montiert auf einem CF-200-Flansch (10"-Flansch). Nur in der Mitte, wo sich die innen rund ausgeschnittene Stahlhalterung für die dann zwischen zwei Keramikringen geklemmten MCPs befindet, überlappen sich die drei Drahtebenen zu einem regelmäßigen Sechseck und bilden den leistungsfähigen Teil des Detektors. Die vier oberen Gewindestangen sind mit isolierenden, weißen Keramikhülsen bestückt, auf welche dann das Spektrometer montiert wird. Rechts: Skizze des horizontal eingebauten Spektrometers und Detektors mit verschiebbarer Aufhängung. Drei mit dem Flansch fest verschraubte Stahlrohre (blau) fassen im Vakuum die genau angepassten Haltestangen des Detektors (rot), so daß mit Hilfe einer langen Mikrometerschraube (schwarz, abgeschnitten am linken Bildrand; 100 mm Hub), die über einen nicht sichtbaren Wellbalg das Vakuum von der Atmosphäre trennt, das Spektrometersystem von außen um etwa 8 cm verschoben werden kann. In der Meßposition schließt das Spektrometer vorne mit dem mittig in der Vakuumkammer hängenden Kaltkopf (ganz rechts und von oben kommend) ab, ohne diesen zu berühren.

Signalauskopplung

Die Spannungsversorgung der verschiedenen Detektorkomponenten (MCP, Anode, Halterung und Spektrometer) kann zum Teil über eine hochohmige Widerstandskette in Kombination mit einem Hochspannungsnetzgerät erfolgen. Sollen Signale einer Komponente verwertet werden, so müssen diese über einen zusätzlichen Hochspannungskondensator ausgekoppelt werden, bevor das Signal den Widerstand erreicht hat. Generell ist dabei zu beachten, daß eine möglichst gute Impedanzanpassung erzielt wird, was zu einem gewissen Teil durch das Hinzufügen eines weiteren regelbaren Widerstandes ($\approx 0 - 200 \Omega$) im Signalweg erzielt werden kann, um den Übergang in die 50Ω -Koaxialkabel anpassen zu können. Aber auch die Kabelführung im Vakuum kann entscheidend hierzu beitragen, da innerhalb des Rezipienten keine Koaxialkabel zur Verwendung kommen und der Rezipient selbst in Wechselwirkung mit den hochfrequenten Signalen tritt – die isolierten Kabel sollten beispielsweise nicht die Kammerwand berühren. Da die schnellen und schwachen Signale auch von der Quelle (MCP) ausgehend in die anderen Detektorkomponenten induziert werden können, sollten möglichst alle Spannungsversorgungen mit einer Impedanzanpassung versehen werden, anhand derer dann die mit Beginn des Experimentierens bestmögliche Einstellung aller Signalwege und damit auch aller Verwendung findenden Signale gefunden werden kann.

2.5 Spektrometer

Die Aufgabe eines Spektrometers besteht darin, den Betrag einer oder mehrerer physikalischer Eigenschaften – üblicherweise von Teilchen oder Wellen – bestimmen zu können, um die gefundenen Werte in einem dadurch entstehenden Spektrum zu sortieren. In ein einfaches optisches Spektrometer kann zum Beispiel ein Prisma eingesetzt werden, dessen dispersives Verhalten das Sortieren nach Wellenlängen ermöglicht. Dispersion steht in der Physik fast ausschließlich im Zusammenhang mit Wellenlängen und beschreibt im Bezug auf das Prisma die wellenlängenabhängige Auffächerung oder Streuung von Licht, mit deren Hilfe Lichtquellen aller Art untersucht werden können, wie beispielsweise Sterne, die eine breite Palette an unterschiedlichen Emissionsspektren aufweisen und sich dadurch in Spektralklassen unterteilen lassen (Hertzsprung-Russell-Diagramm).

Das verwendete Spektrometer besitzt die Eigenschaft, Elektronenimpulse oder allgemein die Impulse von geladenen Teilchen bestimmen zu können, wobei jeder Teilchenimpuls aus drei Werten besteht: die Impulskomponenten in jede Raumrichtung (x, y, z). Mit der von de Broglie (1924) erfolgten Beschreibung von Materiewellen $\lambda_{dB} = h/p$, die (1927) experimentell von Davisson und Germer bestätigt wurde, lassen sich die Impulskomponenten auch als Wellen interpretieren, die durch das dispersive Spektrometer sortiert werden können. Da es sich um ein Flugzeitspektrometer handelt, genügt bereits das freie Propagieren geladener Teilchen, realisiert durch eine evakuierte Flugstrecke, um aus den dann festgestellten Geschwindigkeitsunterschieden die Impulse berechnen zu können. Wie später noch detaillierter gezeigt wird, ist es allerdings vorteilhaft, sich mindestens eines homogenen elektrischen Extraktionsfeldes zu bedienen, um die Spektrometereigenschaften modifizieren zu können. Prinzipiell lassen sich beliebig komplexe Feldgeometrien konstruieren, welche die verschiedensten Einflüsse (wie beispielsweise höhere Energieauflösung im Tausch gegen eine geringere Raumwinkelakzeptanz) auf die spektroskopischen Eigenschaften des Analysators haben. Darunter befinden sich auch orts- und zeitfokussierende oder defokussierende Elemente und Linsensysteme, die miteinander kombiniert werden können.

Aus der Historie erwachsen, werden in der Festkörperphysik meistens in Bezug auf Photoemissionsmessungen die kinetische Energie und der Emissionswinkel (Polarwinkel θ und Azimut-

winkel ϕ) betrachtet bzw. die kinetische Energie $E_{kin} = \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ und der Parallelimpuls $p_{||} = \sqrt{p_x^2 + p_y^2}$, in deren Betrachtungsform die hier impulspektroskopisch gewonnenen Daten sich leicht transformieren lassen. Doch auch die drei Werte für die Impulskomponenten sind strenggenommen keine direkt gemessenen Größen und müssen zunächst aus den schlichten Zeitmessungen des Detektors und über die Kenntnis der Spektrometereigenschaften gewonnen werden (Kapitel 3.1). Abbildung 2.11 zeigt die maßstabsgetreue Skizze des zuletzt verwendeten Spektrometers und Detektors im Querschnitt, wobei die Rechts-links-Asymmetrie der oberen Bildhälfte darauf beruht, daß sowohl die Lichteintrittsöffnung als auch eine der vier nicht gegenüberliegenden Haltekonstruktionen dargestellt ist.

Die wesentlichen Bauteile bestehen aus elektrisch leitenden Platten, Ringen und Gittern sowie aus isolierenden Elementen, die eine separate Spannungsversorgung über kaptonummantelte Drähte im Vakuum und koaxiale Kabel (BNC bis 200 V, MHV bis 1 kV und SHV bis 5 kV) außerhalb des Rezipienten gewährleisten. So wird beispielsweise das homogene elektrische Extraktionsfeld des Spektrometers als Plattenkondensator, bestehend auf der einen Seite aus der geerdeten Al-Abschlußplatte und dem ebenfalls auf Erdpotential liegenden Probenhalter (inklusive der mittig angebrachten Probe) und dem Gitter 1 auf der gegenüberliegenden Seite, realisiert. Wird das Gitter 1 dann auf das konstante typische Potential von + 35 V bzgl. des Erdpotentials gelegt, so entsteht zwischen den Platten bzw. dem Gitter 1 und der Abschlußplatte, welche einen Abstand von 4.86 cm zueinander aufweisen, ein konstantes elektrisches Feld von etwa 7.2 V/cm. Um die bekannten Verzerrungen des elektrischen Feldes besonders im Randbereich des Plattenkondensators zu reduzieren, ist der Aufbau zusätzlich um runde Kupferplatten in regelmäßigen Abständen ergänzt, die über gleichgroße Widerstände (z. B. 1 M Ω) miteinander elektrisch leitend verbunden werden.

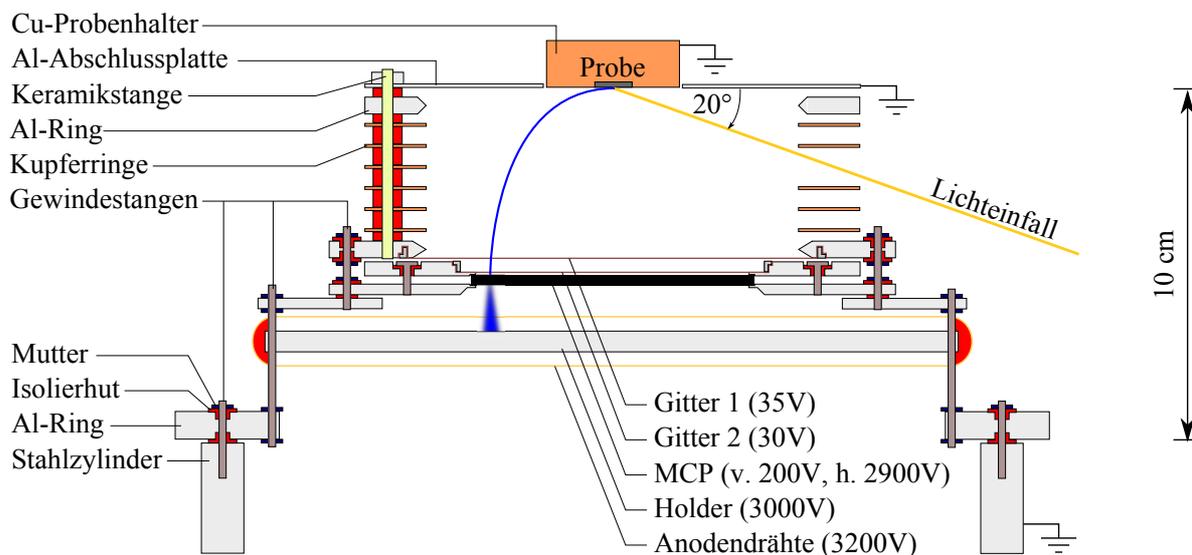


Abb. 2.11: Maßstabsgetreue Skizze des Spektrometers und Detektors im Querschnitt, wobei die rechte Seite des Spektrometerquerschnitts $\phi = 45^\circ$ um die Probennormale gedreht ist, um die Lichteintrittsöffnung zu erfassen, an welcher eine Spektrometerplatte unterbrochen ist (die Gitter und alles darunterliegende bleibt ungedreht). Isolierende Elemente aus Keramiken sind rot dargestellt. Eine exemplarische Elektronenbahn (blau) führt vom Fokus an der Probenoberfläche auf die Microchannel Plates (MCP), in denen ein Elektronenschauer ausgelöst wird, der dann auf die Anodendrähte trifft.

Die beiden engmaschigen Gitter (Maschenweite 0.2 mm) bestehen aus etwa 0.04 mm dicken feinverwebten Edelstahldrähten, wobei das flexible netzartige Material mittels eines ausgeschnittenen Klemmrings auf eine entsprechende Halterung aufgespannt wird. Die Transmissionswahrscheinlichkeit des Gitters beträgt etwa 0.8. Das unmittelbar über den MCP befindliche Gitter 2 erzeugt ein kurzes Gegenfeld, um allen Elektronen, die weniger als 5 eV kinetische Energie aufweisen, den Weg auf den Detektor zu verwehren – alle aus der Probe stammenden Elektronen weisen an dieser Stelle mindestens 35 eV auf, da sie vom gesamten Extraktionsfeld beschleunigt wurden, so daß lediglich am Gitter oder Spektrometer entstandene Streuelektronen unterdrückt werden.

Im abgebildeten Aufbau kommen drei direkt übereinander montierte Microchannel Plates zum Einsatz, über die insgesamt eine Spannung von ungefähr 2700 V abfällt. Bevor das Gitter 2 dem Spektrometer hinzugefügt wurde, ermöglichte die Halterung eine bequeme Montage der MCP, da die Spannungsversorgung am Rand der Halterung angebracht wird. Nach der Erweiterung um das Gegenfeld dient derzeit eine maßgefertigte runde Kaptonfolie, welche einseitig mit einer Goldschicht bedampft ist, als Kontaktgeber an der Vorderseite der Microchannel Plates, über die ein Potential von etwa 210 V aufrechterhalten wird. Elektronen, die das Gitter 2 passieren, werden demnach auf mindestens 240 eV beschleunigt, um ihre Nachweiseffizienz, also die Wahrscheinlichkeit des Auslösens einer Elektronenlawine, deutlich zu erhöhen (die Detektionseffizienzkurve für Elektronen mit Microchannel Plates steigt zunächst mit wachsenden kinetischen Energien stark an, findet bei 200 eV bis 400 eV ihr Maximum von etwa 0.9 und fällt dann langsam wieder ab Goruganthu u. Wilson (1984)).

Der prinzipielle Aufbau und das Zusammenwirken von Spektrometer und Detektor ist für alle verwendeten Typen identisch. Im Bild 2.12 sind mit Hilfe der Ionen- und Elektronenoptik-Simulationssoftware SimIon 7 exemplarisch für das linear ansteigende Extraktionsfeld die Trajektorien (schwarz) verschiedener Elektronen vom Startpunkt (rechts) bis auf den gegenüberliegenden Detektor berechnet. Anhand solcher Simulationen kann gegebenenfalls eine Tabelle konstruiert werden, um die Konversion von Flugzeit und Auftreffort in Startimpulse nicht analytisch, sondern numerisch zu lösen, was im Falle des linear ansteigenden Extraktionsfeldes notwendig ist. Aber auch verstandene, obgleich nicht unbedingt gewollte, Feldinhomogenitäten lassen sich unter Umständen simulieren und durch die numerische Behandlung berücksichtigen, was zu einem höher auflösenden Ergebnis führen kann. Soll eine Messung im homogenen Extraktionsfeld und ohne die magnetische Feldkomponente und deren *zäumende* Wirkung durch das Aufspulen der Elektronenflugbahnen durchgeführt werden, um sich wie in diesem Fall nicht die Meißner-Ochsenfeld-Effekt-bedingten Inhomogenitäten einzuhandeln, gilt: je länger das Spektrometer, desto kleiner die Flugzeitbreite bei gleicher Winkelakzeptanz, da die Extraktionsspannung immer höher gewählt werden muß, um Elektronen mit größeren Parallelimpulsen nicht sofort durch die Spektrometerbegrenzung zu verlieren – daher ist bei den späteren Experimenten immer das sehr kurze Spektrometer verwendet worden.

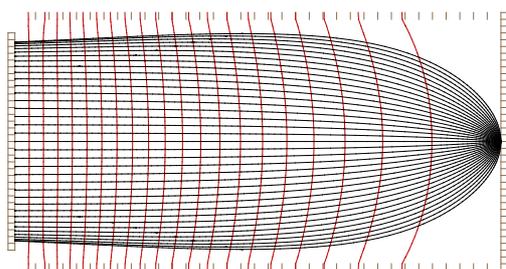


Abb. 2.12: Spektrometersimulation. Elektronen mit 3 eV kinetischer Energie, repräsentiert durch die schwarzen Trajektorien, werden noch vollständig vom linear ansteigenden Extraktionsfeld erfaßt (2π -Raumwinkel). Die roten Äquipotentiallinien zeigen den Linseneffekt des quadratischen Potentials (eine analoge Simulation auf das kurze Spektrometer bezogen ist in Lauter (2007), S. 41 zu finden).

Soll eine supraleitende Probe gemessen werden, stellt sich ein weiteres Problem. Zwischen der warmen Spektrometerabschlußplatte und der tiefkalten Probe darf kein Wärmekontakt bestehen, gleichzeitig aber muß die gesamte Spektrometerabschlußfläche möglichst eben gestaltet sein. Bei den Messungen am Pb-Kristall bestand der zylindersymmetrische Spektrometerabschluß aus drei Teilen, die jeweils durch einen schmalen Spalt voneinander separiert sind:

1. Probe mit Cu-Haltering (Durchmesser 17 mm, Probe 10 mm, nutzbare Oberfläche 8 mm)
 - Spalt: ≈ 0.5 mm
2. Hitzeschild (Durchmesser 38 mm)
 - Spalt: ≈ 1 mm
3. Abschlußplatte (Durchmesser 140 mm)

Bereits das Austauschen oder Präparieren von Proben erfordert eine relativ zur Spektrometerabschlußplatte bewegliche Probenhalterung. Bei der Durchführung der Experimente wurde über mehrere Sichtflansche (idealerweise mind. drei verschiedene) die Position des Probenhaltesystems relativ zur Spektrometeröffnung mit dem Auge kontrolliert, was schätzungsweise mit einer Genauigkeit bezüglich des Parallelversatzes beider Abschlußebenen von etwa 0.3 mm möglich war. Allein das Herunterkühlen des Kryostaten von Zimmertemperatur auf wenige Kelvin hat eine Verschiebung der Abschlußebenen zueinander zur Folge, die größer ausfällt, als die zur Verfügung stehenden, puffernden Spaltbreiten, so daß zunächst abgewartet werden muß, bis eine hinreichend tiefe Temperatur erreicht ist, um den Kryostaten mit Probenhalterung und Hitzeschild in die Spektrometeröffnung zentriert einzubringen. Zum Teil mußte eine vertikale Schiefwinkeligkeit zwischen den Kryostatenflächen (Hitzeschild und Probe) und der Spektrometerabschlußplattenfläche beobachtet werden, die maximal 3° betrug. Auch wenn keine Korrekturmöglichkeiten diesbezüglich während des Experimentierens bestehen, kann in den gemessenen Photoemissionsspektren Ortskomponente gegen Flugzeit (*X-Fish*, *Y-Fish*) leicht eine Verkippung festgestellt werden, welche außerdem noch durch das zu kompensierende Erdmagnetfeld zustande kommen kann. Aufgrund der Kürze des zuletzt verwendeten Spektrometers in Kombination mit großen Probenoberflächen (Pb, Ag), stellten sich jedoch diese Parameter als sehr unkritisch heraus, so daß nach Augenmaß verfahren keine weiteren Maßnahmen ergriffen werden mußten. Bei kleineren Proben mußte immer das weiße Licht des Strahlrohres (zero order, einfache Reflexion) benutzt werden, um zu prüfen, ob dieses exakt die Probe trifft (später eingestellte Energien können allerdings eine leichte Abweichung dieser Position aufweisen, da der Monochromator wieder unter anderen Winkeln operiert). Hierzu wird die spiegelsymmetrisch eingebrachte Strahlaustrittsöffnung im Spektrometer verwendet (in Abb. 2.11 ist die Austrittsöffnung durch die Teilrotation nicht gezeigt, dort aber über die Spektrometerachse – entlang der Normalen der Probe – gespiegelt vorstellbar, wobei der einfallende Lichtstrahl dann gemäß $\alpha = \beta$ linksseitig das Spektrometer wieder verläßt). Bei den kleinen Kristallen konnten die beschriebene Spektren dann tatsächlich sehr verzerrt ausfallen, und es mußte versucht werden, durch mikrometergenaues Verschieben diese zu optimieren, was oftmals nicht gelingen konnte (siehe Abb. 4.24), so daß eigentlich eine neue der im Vakuum stark an Stückzahl begrenzten Proben hätte verwendet werden müssen.

2.6 Magnetfeld

Die Auflösung der vertikalen Impulskomponente P_Z in Richtung der rotationssymmetrischen Spektrometerachse hängt sehr stark von der Flugzeitbreite ab, also der Differenz zwischen den schnellsten Teilchen (hier Elektronen mit $E_{kin} = E_F$) und den langsamsten (Elektronen mit $P_Z = 0$). Da aber im linearen Extraktionsfeld keine beschleunigende Kraft auf die Parallelimpulskomponenten wirkt, propagieren die Elektronen frei in Richtung der radial begrenzenden Spektrometerplatten, was ihre entkoppelt betrachtete Parallelbewegung anbelangt. Sie legen dabei eine umso größere Strecke zurück, als ihnen einerseits mehr an Gesamtflugzeit dafür zur Verfügung steht und andererseits ihr Parallelstartimpuls umso größer ausfällt.

Eine bereits etablierte Methode, um Elektronen auf ihrem Weg in Richtung Spektrometerplatten aufzuhalten und somit längere Flugzeitbreiten und dadurch bessere Auflösungen zu ermöglichen, besteht im Erzeugen eines homogenen Magnetfeldes, welches parallel zur Spektrometerachse ausgerichtet bei ausreichender Stärke Elektronen auf genügend enge Kreisbahnen zwingt. Für den energieabhängigen Radius der von den Elektronen beschriebenen Zyklotronbahn gilt z. B. nach Jahnke u. a. (2004b)

$$r_{Zyklo} = \frac{\sqrt{2 m_e E_{kin}}}{e B}, \quad (2.4)$$

oder anders ausgedrückt

$$r_{Zyklo} [\text{cm}] = 3.37 \frac{\sqrt{E_{kin} [\text{eV}]}}{B [\text{Gauß}]}. \quad (2.5)$$

Bei 25 eV Anregungsenergie, 5 eV Austrittsarbeit und einer Detektorgröße bzgl. der runden Nachweisfläche von 80 mm im Durchmesser, bedarf es eines 7.5 Gauß (0.75 mT) starken Magnetfeldes, um alle Elektronen auf die verfügbare Fläche zu projizieren, wenn diese mittig auf der Spektrometerachse erzeugt werden. Ein derartiges Magnetfeld wird üblicherweise elektromagnetisch mit stromdurchflossenen Spulen in der Helmholtzanordnung realisiert. Abbildung 2.13 zeigt ein Modell des gebauten Spulensystems, welches aus zwei Hauptspulen mit einem Durchmesser von $\sqrt{2}$ m und einer Rahmenstruktur in Form eines Würfels mit 1 m Kantenlänge besteht.



Abb. 2.13: Modell der Helmholtzspulenordnung, bestehend aus einem runden Primärspulenpaar mit jeweils 13 Windungen, sowie aus einem Würfel, an dessen Kanten sechs spezielle Kabel verlaufen, die im Zusammenspiel drei Spulenpaare mit jeweils 24 Windungen ergeben und auf diese Weise jedes beliebig ausgerichtete, homogene Magnetfeld, insbesondere das Erdmagnetfeld, bis auf maximal 1 Gauß kompensieren können.

Die Hauptspulen können derart gebaut werden, daß sie den Strom- und Spannungsparametern einer zur Verfügung stehenden Gleichstromquelle genügen, was bei den ersten durchgeführten Experimenten einem Netzgerät entsprach, welches bis zu 75 A Stromfluß bei max. 4 V Spannungsversorgung aufrechterhalten kann. Verwendet wurden 14 kg Kupfer in Form eines 120 m langen und 4.11 mm dicken Kupferkabels, welches mit einer Querschnittsfläche von 13.3 mm^2 und einem

Widerstand von $1.3 \Omega/\text{km}$ offiziell für 37 A Stromdurchfluß zugelassen ist (AWG 6). Bei je 13 Spulenwindungen und parallelgeschalteten Spulen ergibt das rechnerisch eine maximale Magnetfeldstärke von 6.2 Gauß , wenn der volle Stromfluß von $2 \cdot 37.5 \text{ A}$ bei 2.9 V Versorgungsspannung erreicht wird und dabei 110 W Leistung in jeder Spule in Wärme umgesetzt wird:

$$B = \mu_0 \frac{NIR^2}{\left(R^2 + \frac{R^2}{4}\right)^{\frac{3}{2}}} = 8.992 \cdot 10^{-3} \frac{NI}{R} [\text{Gauß}]. \quad (2.6)$$

Entlang der Kanten einer jeden Würfelseite ist zusätzlich ein rundes Kabel angebracht, das im Inneren aus 12 paarweise verdrehten (twisted pair), isolierten und abgeschirmten Kabeln besteht und mittels einer 25-poligen, versetzt gelöteten Steckverbindung schnell zu einer viereckigen Spule mit 24 Windungen geschaltet werden kann. Trotz des eckigen Charakters können die auf diese Weise entstehenden drei Spulenpaare als Helmholtzspulen verstanden werden, die einen vergrößerten Abstand zueinander aufweisen (Radius: 0.5 m bis 0.7 m , Abstand: 1 m). Abbildung 2.14 zeigt das Ergebnis einer Magnetfeldmessung eines dieser Spulenpaare, wenn gerade soviel Strom durch die parallel geschalteten Spulen fließt, daß in der Würfelmitte die entsprechende Magnetfeldkomponente des Erdmagnetfeldes, gemessen mit einer Hallsonde, Null ergibt. Zu erkennen ist eine auf etwa 1% -Erdmagnetfeld homogene, feldfreie Region, die sich über einen weiten Bereich in der Würfelmitte erstreckt. Auch nachdem eine etwa 35 cm große Scheibe aus μ -Metall 45 cm unterhalb der Würfelmitte platziert wurde, lag die Abweichung der horizontalen Komponente bei nicht mehr als 4 mGauß (die magnetfeldverzerrende Scheibe war zuvor mit großem Aufwand aus der Vakuumkammer ausgebaut worden).

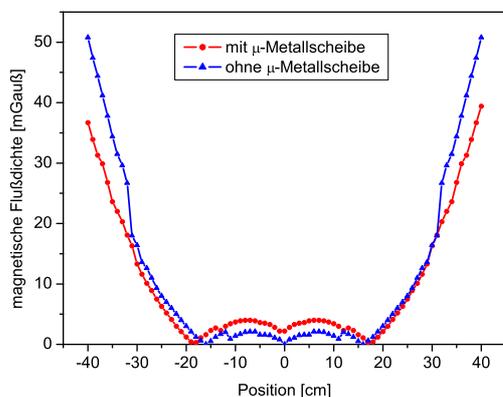


Abb. 2.14: Messung der magnetischen Flußdichte mittels einer eindimensionalen Hallsonde entlang einer Mittelsenkrechten des würfelförmigen Spulenkäfigs (Kantenlänge 1 m , siehe Abb. 2.13, Meßwerte sind achsengespiegelt), wobei durch das entsprechende Spulenpaar gerade soviel Strom geleitet wurde, daß die Käfigmitte feldfrei war (Messung erfolgte ohne die Vakuumkammer). Eine aus dem Boden der Vakuumkammer ausgebaute Scheibe aus μ -Metall zeigte beim Platzieren an der entsprechenden Stelle im Käfig lediglich einen kleinen Einfluß auf das Feld in der Käfigmitte. Die Abweichung im mittleren Bereich beträgt über eine Strecke von fast 40 cm nur 2 mGauß .

Als nächster Schritt wurde die Spulenordnung um die Vakuumkammer herum gebaut, wobei diese noch nicht um die im Bau befindliche Spektrometerhalterung mit Gehäuse erweitert war. Abbildung 2.15 skizziert von oben betrachtet den experimentellen Aufbau, in dem die spätere Spektrometerposition mit zusätzlichem Gehäuse bereits angedeutet ist. Der homogene Bereich der Primärspulen ist hellblau dargestellt und wird bei einem Magnetfeld von 6 Gauß eine zusätzliche Inhomogenität von maximal 30 mGauß verursachen.

Eine ausführlichere Vermessung des vom Spulenwürfel verursachten sekundären Magnetfeldes, welches zur Kompensation des Erdmagnetfeldes eingesetzt wird, ist in Abbildung 2.16 dargestellt,

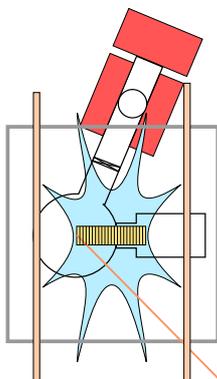


Abb. 2.15: Skizze in der Sicht von oben auf die Helmholtz-Spulenordnung (kupferfarbene Balken) zur Erzeugung des Primärmagnetfeldes und des Spulenkäfigs (grauer Kasten) zur Reduzierung des Erdmagnetfeldes. In dem hellblauen Bereich zwischen den Helmholtzspulen ist das Magnetfeld bis auf eine Abweichung von 0.5% homogen (Bell u. Marino (1989)), wobei das Spektrometer (gelb) von diesem eingehüllt wird. Das von schräg unten im 45°-Winkel zur Spektrometerachse einfallende Synchrotronlicht ist orange dargestellt, schwarz umrandet ist der wesentliche Grundriss des Rezipienten mit den beiden Ionengetterpumpen (rot).

wobei hierbei lediglich der hintere Spektrometerbereich (rechtes Drittel des Spektrometers in Abbildung 2.14) mit unmittelbarer Umgebung untersucht werden konnte, indem die Messung direkt vor dem entsprechenden Flansch ohne Spektrometer und Gehäuseanbau des unter Vakuum stehenden Rezipienten durchgeführt wurde. Während der freistehende Spulenkäfig lediglich Inhomogenitäten von 2 mGauß aufweist, verursacht der experimentelle Aufbau in diesem Bereich deutlich mehr Feldverzerrungen, die in Flußdichteschwankungen bis 160 mGauß resultieren. Die drei Stromflüsse durch die jeweils an den sechs Würfelseiten gegenüberliegenden Spulenpaare waren so eingestellt, daß die jeweilige Magnetfeldkomponente direkt vor dem Flansch Null ergab. Anschließend ist in der horizontalen Ebene durch die Flansch-Mitte ein Feld von 20×20 cm vor dem Flansch vermessen worden (der CF-150 oder 8"-Flansch ist in Abbildung 2.16 maßstabsgetreu skizziert), indem alle drei Feldkomponenten nacheinander bestimmt wurden.

Wie sich herausstellte, waren für die beobachteten starken Feldgradienten in der Hauptsache Schrauben aus magnetisierbarem Stahl die Ursache, deren Feldverzerrungen jedoch nur lokal wirk-

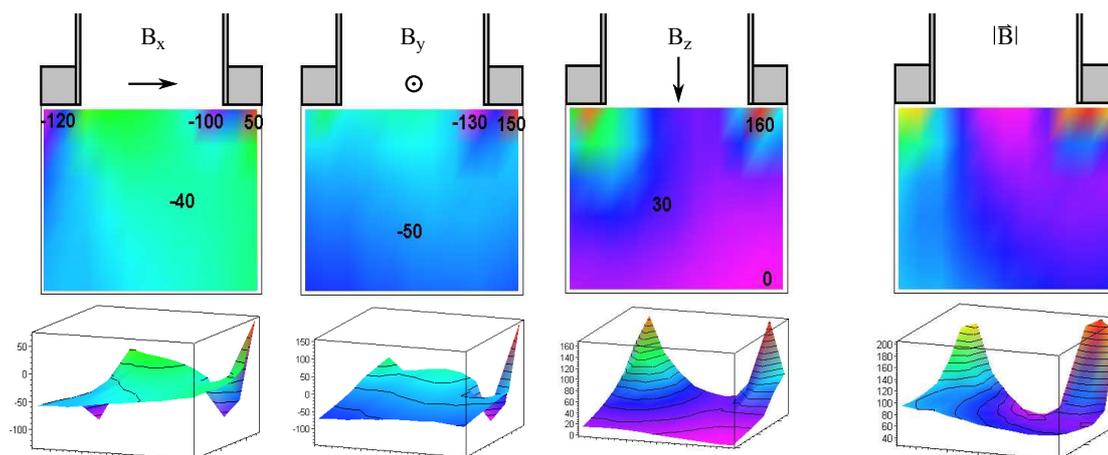


Abb. 2.16: Mit der Hallsonde gemessenes Magnetfeld mittig vor dem Spektrometerflansch (ohne Detektor- und Spektrometeranbau), nach dem Positionieren des Erdmagnetfeld-Nivellierungswürfels um die VSW-Kammer und Einstellen der drei Spulenpaarströme. In diesem Bereich wird anschließend der hintere Teil des Spektrometers liegen. In der Mitte direkt vor dem Flansch sind alle Feldkomponenten sehr nahe bei Null und zeigen am Flansch selber Anomalien in der Größenordnung der Erdmagnetfeldkomponenten, hervorgerufen durch drei magnetisierbare Stahlschrauben, die anstelle von Edelstahlschrauben dort angebracht waren.

ten, dort allerdings Flußdichten bis zu $|\vec{B}| = 200 \text{ mGauß}$ hervorriefen, was in etwa der horizontalen Komponente des Erdmagnetfeldes ($20 \mu\text{T}$) entspricht. Aufgrund des geringen Meßbereiches der Hallsonde von 2 Gauß ist auf eine Messung mit primärem Magnetfeld verzichtet worden.

Ein Jahr später ist die selbe Spulenkonstruktion mit einem ganz anderen Vakuumsystem benutzt worden. Um auch bei diesem ein Gefühl für die Homogenität des Magnetfeldes zu bekommen, ist zunächst an der offenen Kammer im Labor entlang der Spektrometerachse eine dreidimensionale Meßsonde geschoben worden, wobei der Detektor und das Spektrometer dafür ausgebaut sein mußten, das Detektorgehäuse jedoch montiert bleiben konnte. Das linke Diagramm in Abbildung 2.17 zeigt zunächst die gemessene magnetische Flußdichte, ohne daß dabei eine der Spulen stromdurchflossen war. Es zeigt sich ein relativ starkes Magnetfeld, welches neben dem erdmagnetischen Anteil auch durch die acht 0.5 m entfernten, am unteren Ende der Vakuumkammer sitzenden, sternförmig angebrachten Ionengetterpumpen hervorgerufen wurde. Nach Einstellen der Spulenströme am Kompensationswürfel verringerte sich deutlich im rechten Diagramm der Betrag der magnetischen Flußdichte (schwarz dargestellt). Vor allem gelang es in unmittelbarer Fokusnähe, die einzelnen Feldkomponenten auf Null zu regeln, jedoch bleibt ein starker Feldgradient auf dem Weg durch das Spektrometer zum Detektor (bei $x = 18 \text{ cm}$) bestehen. Dieser wird später vom Primärfeld überlagert werden, denn hauptverursachend ist, wie im Bild zu erkennen, die rot dargestellte Z-Komponente, welche parallel zur Spektrometerachse läuft. Zwar sinkt im Helmholtzfeld die Flußdichte auf der Spulenchse mit größerem Abstand vom gemeinsamen Mittelpunkt, was der hier gefundenen Inhomogenität entgegenwirkt, der bis 250 mGauß ansteigende Wert liegt jedoch im 5%-Bereich des Primärfeldes und wird damit einen zu starken Effekt behalten.

Es zeigt sich außerdem eine deutliche Abhängigkeit zwischen den Randbereichen des Spektrometers und der Spektrometermitte, die sich dahingehend äußert, daß die vertikale Feldkomponente

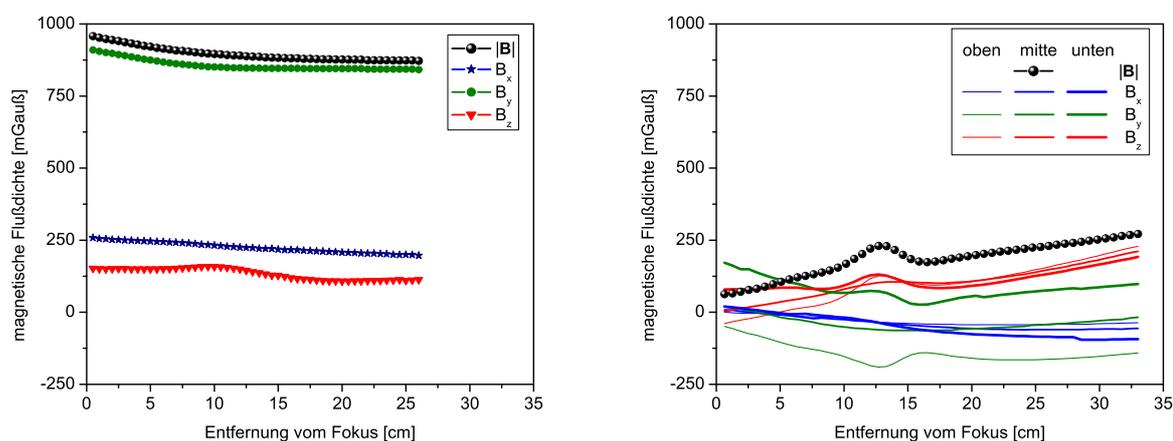


Abb. 2.17: Links: Messung des unbeeinflussten Magnetfeldes entlang der Spektrometerachse an der 6way-Kammer mit einem dreidimensionalen Magnetometer, ohne eingebautes Spektrometer (18 cm lang). B_z entspricht der Richtung entlang der Spektrometerachse (zur Probe zeigend), B_y zeigt nach unten (Richtung Ionengetterpumpen) und B_x zur Seite (Richtung Strahlrohr). Rechts: Entsprechende Messung mit Nivellierung des Erdmagnetfeldes, wobei die Darstellung der Magnetfeldkomponenten um zwei Meßreihen erweitert ist, bei denen die Meßachse zunächst parallel um 4 cm nach oben und anschließend um 4 cm nach unten verschoben ist – entspricht den Randbereichen des Spektrometers. Während die X- und Z-Komponenten vergleichsweise wenig Abhängigkeit von der Achsenhöhe zeigen, weist die Y-Komponente einen deutlichen Gradienten entlang dieser auf.

(grün) mit zunehmender Nähe zum Ionengetterpumpenstand stärker wird. Das hat zur Folge, daß als resultierendes Magnetfeld ein Gradient in Richtung der vertikalen Außenbereiche des Spektrometers zu beobachten ist: im unteren Bereich zeigt dieser nach unten und im oberen Bereich nach oben.

Eine letzte Messung zeigte allerdings, daß die Situation am Meßplatz wieder eine ganz andere sein kann. In Abbildung 2.18 ist eine entsprechende Untersuchung als Vektordarstellung gezeigt. Hier zeigt sich die vertikale Magnetfeldkomponente in der Seitenansicht relativ unabhängig von der Meßhöhe, während dafür eine Rechts-links-Asymmetrie in der Ansicht von unten zu erkennen ist. Der Betrag der magnetischen Flußdichte steigt von 0 Gauß an der Probe auf bis 150 mGauß am Ende des Spektrometers.

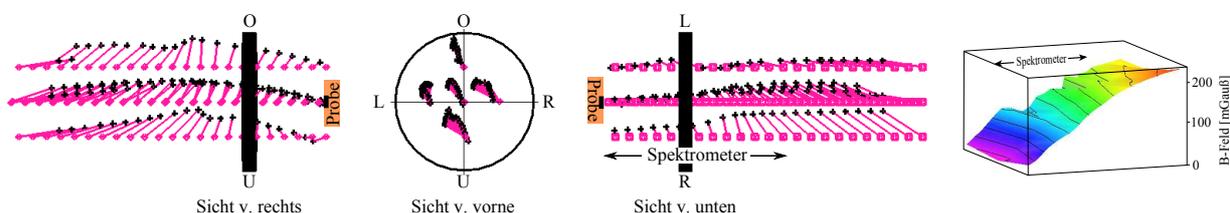


Abb. 2.18: Magnetfeld der Spektrometerregion in der am Strahlrohr angeschlossenen 6way-Kammer unter Kompensierung des Erdmagnetfeldes in Vektordarstellung. Das Meßfeld entspricht einer Länge von 28 cm, der schwarze Ring weist einen Durchmesser von 15 cm auf und kennzeichnet den Beginn der Kammerwand des CF-150-Sechsfachkreuzes. Ganz rechts ist der Betrag der magnetischen Flußdichte für die mittlere Meßebene gezeigt.

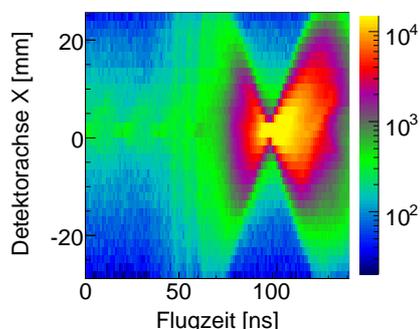


Abb. 2.19: Flugzeitspektrum von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bei $h\nu = 17 \text{ eV}$ in Abhängigkeit einer Detektororts-komponente und farbskalierter logarithmischer Intensität [Ereignisse] (17.6 cm Flugstrecke, 17 V Absaugspannung, 34° Einfallswinkel des Lichts zur Oberfläche). Vorauslaufende Knotenpunkte sind auf Elektronen in anderen Resonanzplätzen des Speicherrings zurückzuführen, Streifen bei 50 ns auf höher harmonische Strahlungsanteile, Asymmetrien bei Flugzeiten größer als 110 ns auf Inhomogenitäten verschiedenen Ursprungs.

Letztlich sind die Inhomogenitäten des Magnetfeldes für schnelle Elektronen nicht so dramatisch und andere Probleme, die im Verlauf dieser Arbeit an verschiedenen Stellen erläutert werden, fallen viel schwerwiegender ins Gewicht. In den Aufbauten mit langem Spektrometer sind ausschließlich Hochtemperatursupraleiter gemessen worden, bei denen auflösungsbedingt keine Kristallsymmetrien gefunden werden konnten, so daß die Magnetfeldverzerrung nicht anhand einer bekannten Symmetrie analysiert werden konnte. Abbildung 2.19 zeigt ein Ort-Flugzeit-Spektrum, in welchem Pulsnebenläufer (qualitativ schlechter single-bunch-Modus), höhere harmonische Strahlungsanteile und Verzerrungen bei großen Flugzeiten zu beobachten sind. Ob diese auf die Unregelmäßigkeit der kleinen Probe im Fokus, auf die Auswirkung des Meißner-Ochsenfeld-Effektes oder auf die beschriebenen Feldinhomogenitäten zurückzuführen sind, kann nicht einwandfrei geklärt werden. Erst spätere Experimente an großen Proben ermöglichten eine ungleich bessere Kontrolle über die experimentellen Unsicherheiten.

2.7 Datenaufnahme

Das Herzstück der Datenaufnahme besteht aus einem 8-Kanal-Transientenrekorder (DC 271) der Firma Acqiris (Abb. 2.20). Als Transienten werden kurze Pulse oder Einschwingvorgänge bezeichnet, die meistens hochfrequent sind und steile Pulsflanken aufweisen, wie beispielsweise der typische Spannungs- oder Ladungsimpuls einer MCP-Lawine mit einer Signalbreite von etwa 10 ns oder das Anspielen einer Instrumentensaite, welches als der charakteristischste Teil, mehr noch als die Obertonzusammensetzung, eines Instrumentes empfunden wird. Transientenrekorder sind daher leistungsstarke Systeme, die mit hohen Abtastraten (1 GHz sampling rate) möglichst genau (im hier verwendeten Fall mit 8-Bit Speichertiefe) die jeweiligen Schwingungsverläufe (Transienten) eines Ereignisses zwischenspeichern und über eine schnelle Datenverbindung (High-speed PCI-Bus bis 100 MB/s) das Gespeicherte dann an einen angeschlossenen persönlichen Computer (PC) transferieren können. Bei den durchgeführten Versuchen entstehen auf diese Weise Datenströme in der Größenordnung 1 bis 2 MB/s bei etwa 2 KHz Ereignisrate, d. h. für ein Ereignis auf einem der acht Kanäle fallen etwa 100 Byte Daten an, was bei einer Abtastrate von einem GHz genau einer 100 ns-langen Pulsform entspricht. In gewisser Weise entspricht der beschriebene Transientenrekorder einem mehrkanaligen digitalen Oszilloskop, und ein entsprechendes Programm zur Verwendung des Rekorders zu diesem Zweck wird beim Kauf des Gerätes mitgeliefert. Wie bei analogen Oszilloskopen, bei denen ein Abschwächer als Eingangsteiler der Y-Verstärkung vorgeschaltet ist, kann auch hier der Eingangswiderstand am Computer angepasst werden, so daß die folgenden Meßbereiche zur Verfügung stehen: 50 mV, 100 mV, 200 mV, 500 mV, 1 V, 2 V, 5 V.

Um den Transientenrekorder zum Erfassen und Speichern aller Detektorsignale bei den Versuchsdurchführungen benutzen zu können, ist ein spezielles Aufnahmeprogramm (AGAT) im Zuge einer Doktorarbeit der Arbeitsgruppe (AG Dörner, Uni Frankfurt) von Dr. Foucar geschrieben worden. Foucar (2008) Die aufgenommenen Daten stehen dann einer späteren (offline-)Analyse zur Verfügung, deren Rahmenstruktur ebenfalls von Dr. Foucar programmiert worden ist.

Eine bewährte Alternative zu den Transientenrekordern besteht in der Verwendung von TDC-Systemen (**T**ime to **D**igital **C**onverter) wie beispielsweise die TDC8-PCI-Karte der Firma Cronologic für den direkten Einbau am PC. [Cro] Dabei müssen sämtliche Transienten zunächst in Zeitmarkersignale umgewandelt werden, was mit Hilfe eines Constant Fraction Diskriminators geschieht.



Abb. 2.20: Photo der Detektor- und Datenaufnahmeelektronik. Oben 19"-NIM-Überrahmen mit den Einschüben v. links n. rechts: schnelle Vorverstärker für sechs Anodenkanäle, schneller Vorverstärker für das MCP-Signal, CFD (für den Zählratenmesser), zwei Delays (eines unbenutzt), Koinzidenzmodul (unbenutzt), Spannungsversorgung für das Spektrometer (Rampengenerator), analoger Zählratenmesser, Spannungsversorgung für die MCP, Spannungsversorgung für die Anode. Unten: Acqiris 8-Kanal-Transientenrekorder (mint) mit zwei 4-Kanal-Einschüben und einem Computer-interface-Einschub (unten).

Constant Fraction Module/Algorithmus

Ein **Constant Fraction Diskriminator** (CFD oder auch **Proportionaldiskriminator**), kommt insbesondere dann zum Einsatz, wenn die Zeitinformation eines signalauslösenden Ereignisses gewonnen werden soll. Das ist zum Beispiel bei einer Vielzahl von Koinzidenzmessungen zur Teilchenidentifikation der Fall, wie sie in der Kernphysik, Astrophysik und Atomphysik schon lange betrieben werden. Ein Detektor (Plastikszintillator, MCP, Photodiode, Geiger-Müller-Zählrohr ...) liefert dabei naturgemäß zunächst zeitlich ausgedehnte Signale von meist variabler Größe, deren Verläufe jedoch charakterlich sehr ähnlich sind (gleiche Anstiegszeiten). Unter solchen Umständen bewirkt ein einfacher Schwellendiskriminator eine unerwünschte amplitudenabhängige Zeitmarkersetzung und erst der Bezug der Zeitmarkierung auf den immer gleichen Bruchteil (constant fraction) der Signalthöhe führt zum gewünschten Ergebnis. In der Hardware-Form eines CFD-Moduls wird dazu ein Eingangssignal zunächst verdoppelt, wobei der eine Teil dann um eine fest gewählte Zeit verschoben wird, indem er über ein extern angeschlossenes Kabel läuft und dann mit dem anderen Teil, der seinerseits invertiert und um einen konstanten Faktor verstärkt wurde, wieder überlagert wird. Dabei entsteht ein Nulldurchgang, der als Auslösezeitpunkt mit einem standardisierten -0.5 V-großem Puls auf einem neutralen Ausgangskanal markiert wird.

Andere Detektoren wie Halbleiterdetektoren zur Gammaskopie, Ionisationskammern oder Kalorimeter messen das Integral oder die Höhe eines Signals, um darüber die Energie des Ereignisses zu ermitteln, während die Zeitinformation im Wesentlichen unbedeutend ist. Der Nuclear Instrumentation Standard (NIM, **Nuclear Instrument Module**) hielt vor über 50 Jahren Einzug in die Kern- und Hochenergieforschungsstätten und ist über die Atomphysik, insbesondere mit der COLTRIMS-Methode (**COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy** Dörner u. a. (2000)) auch heute noch relevant für die hier durchgeführten Experimente der Festkörperphysik. Ein NIM-Puls ist ein standardisierter kurzer negativer 0.5 V Spannungspuls, der sich u. a. auch für logische Verschaltungen eignet. Das NIM-System beinhaltet weiterhin elektronische Geräte wie Diskriminatoren, Netzteile, Verstärker, Logikschaltungen, Verzögerer, Zählratenmesser, u. v. a., die einerseits von den Abmessungen her genormt sind (Breite: 3.42 cm oder ganzzahlige Vielfache davon, Höhe: 22.22 cm) und andererseits von den elektronischen Spezifikationen, wie Kabelbuchsen, Impedanz, Spannungsversorgung über Rahmenstruktur (NIM bin) etc. kompatibel sind (siehe Abb. 2.20).

Bei den durchgeführten Experimenten unter Verwendung des Transientenrekorders erfolgte die Zeitmarkierung der vollständig aufgenommenen Pulse erst später in der Software-Analyse am Computer und nicht wie bei der Benutzung eines TDC-Systems hardware-verschaltet in dessen Vorfeld. Der Software-Algorithmus errechnet aus jeweils zwei Punkten des Originalsignals, wobei zwei benachbarte Punkte aufgrund der 1 GHz-Abtastrate immer eine Nanosekunde Zeitabstand zueinander aufweisen, einen Punkt des Constant Fraction-Signals nach der oben bereits beschriebenen Hardware-Methode (Werte verschieben, invertieren, mit einem Faktor multiplizieren und wieder addieren). Das auf diese Weise entstehende Constant Fraction-Signal ist in Abbildung 2.21 grün dargestellt. Tritt dabei zwischen zwei Punkten ein Nulldurchgang auf, so wird unter Einbeziehen jeweils eines zusätzlichen Punktes vor und nach dem nulldurchquerenden Paar ein Polynom dritten Grades an diese vier Punkte numerisch angepasst (nach dem Clipping-Minimierungsverfahren), um eine höhere Genauigkeit bei der Zeitmarkierung zu erzielen.

Im Falle des MCP-Signals wird neben der Verwendung eines Transientenrekorders zusätzlich von einem CFD-Modul (Ortec, Model 934 Quad CFD) Gebrauch gemacht, um während des Experimentierens die Ereignisrate auf einem Zählratenmesser (Ratemeter) verfolgen zu können. Dazu wird ein zweiter Ausgang des schnellen Vorverstärkers (IKF-Eigenbau), welcher eine invertierte Kopie des

Detektorsignals liefert, zunächst im Constant Fraction Module mit einem NIM-Puls identifiziert. Dieser wird dann mit einem „Gate & Delay Generator“ (Ortec, Model 416A) verlängert und anschließend in den Zählratenmesser (Canberra, Model 2081) eingespeist, welcher dann die Anzahl der eingehenden Pulse pro Sekunde anzuzeigen imstande ist. Die Spannungsversorgung bis 3500 V für den Detektor liefern zwei Dualhochspannungsnetzgeräte (Iseg NHQ 214M 2x 4 kV / 3mA, Vertrieb RoentDek und IKF Dual Power Supply 4 kV).

2.8 Synchrotronstrahlung

Beschleunigte Ladungen führen zur Entstehung elektromagnetischer Wellen. Das geschieht beispielsweise in einer einfachen Antenne (Hertzscher Dipol) oder beim Abbremsen eines Elektronenstroms in einer Röntgenröhre (Bremsstrahlung). Seit etwa 1930 werden auch andere Teilchenbeschleuniger als Röntgenröhren oder Kathodenstrahlröhren (seit 1897) gebaut, die höhere Energien entweder über elektrostatische Beschleunigung (mit Van-de-Graaff-Generatoren) oder durch das Ankoppeln hochfrequenter Wechselfelder (Zyklotron) erreichen können. Ein berühmtes Beispiel dafür ist das etwa 40×20 m große Calutron (**C**alifornia **U**niversity **C**yclotron), von denen im Rahmen des Manhattan Projekts in den letzten Jahren des zweiten Weltkriegs 1152 Stück zur $^{235}\text{Uran}$ -Anreicherung gebaut wurden, und für die der gesamte Silberschatz von $1.4 \cdot 10^7$ kg aus Fort Knox der Kabelproduktion für Elektromagnete zumindest temporär weichen mußte. In einem Jahr sind aus dieser gigantischen Anstrengung, an welcher etwa 100 000 Zivilisten beteiligt waren und die eine ganze Stadt entstehen ließ, 50 kg waffenfähiges Uran hervorgegangen. Parallel hierzu wurde auch das erste Synchrotron entwickelt (McMillan, Los Alamos), ein Ringbeschleuniger, bei dem der Umlaufradius geladener Teilchen, anders als bei Zyklotrons, nicht stetig größer wird, sondern

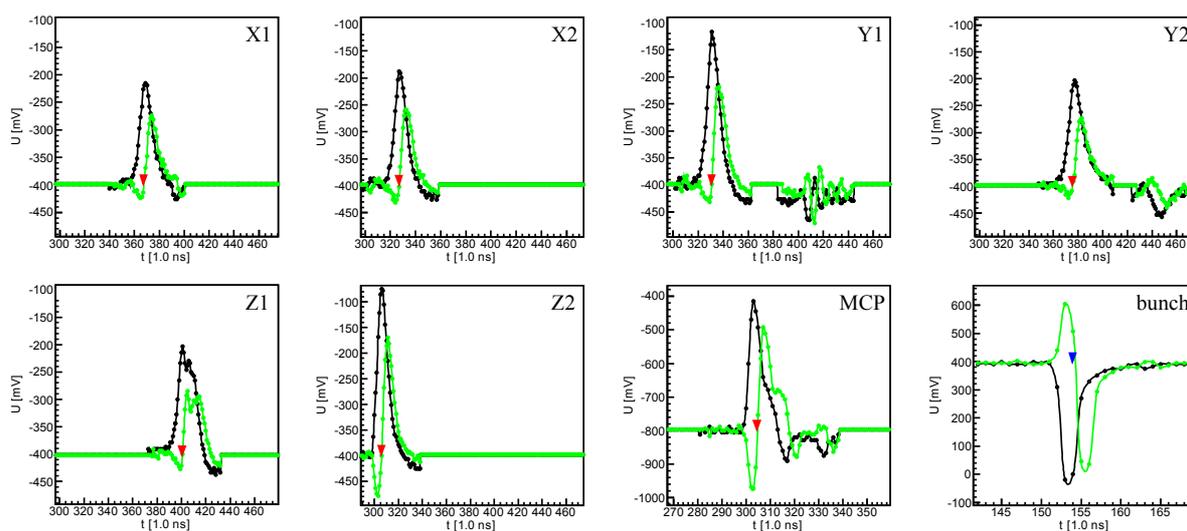


Abb. 2.21: Beispulpulse aller acht Kanäle eines Ereignisses: jeweils zwei (1, 2) für die beiden Enden der drei (X, Y, Z) Drahtwicklungsebenen der hexagonalen Delay-Line-Anode, das MCP-Signal und das des Speicherringzeitmarkers (bunch marker). Der eigentliche Puls mit Nullunterdrückung ist schwarz dargestellt, grün das von der Analyse errechnete Constant Fraction-Signal, dessen Zeitmarkierung am Nulldurchgang (rotes Dreieck) stattfindet. Zu erkennen sind die unterschiedlichen Ankunftszeiten der Anodensignale, aus denen dann der Auftreffort errechnet wird.

konstant bleibt, was u. a. nachregelbare Magnetfelder erfordert. Die Beschleunigung der Teilchen erfolgt an einer Stelle der Ringstruktur, an der in einer Kavität ein synchronisiertes hochfrequentes elektrisches Wechselfeld angekoppelt wird, das in Resonanz die geladenen Teilchen anzieht und wieder wegdrückt. 1947 wurde dann zum ersten Mal von sichtbarem Licht berichtet, das mit bloßem Auge beim Blick in die Vakuumapparatur des General Electric 70 MeV-Synchrotrons, das einen Elektronenorbit von 30 cm und 0.8 T maximaler Magnetfeldstärke besaß, auch bei Tageslicht als heller Fleck zu erkennen war. Elder (1947) Dieses Licht war erwartungsgemäß parallel zur Orbitebene der Elektronen polarisiert, propagierte tangential zu deren Bewegungsrichtung und besaß ein relativ kontinuierliches Frequenzspektrum. Auch bei dieser Erscheinung handelt es sich um eine spezielle Form der Bremsstrahlung, denn durch eine Richtungsänderung, wie sie auf einer Kreisbahn kontinuierlich erfolgt, vermindert sich der vorwärtsgerichtete, tangential Geschwindigkeitsvektor, so daß elektromagnetische Wellen entstehen.

Was anfangs als leidlicher Effekt den Weg zu immer größeren Teilchenenergien in Beschleunigern erschwerte, zeigte sich für andere Bereiche der Physik und Naturwissenschaften als Beginn einer neuen Experimentierform, die sich Synchrotrone als Strahlungsquelle zu eigen macht. Auch heute noch werden Synchrotrone gebaut, mittlerweile der II. und III. Generation, als Großforschungseinrichtungen, um der Vielzahl der auf Synchrotronlicht angewiesenen Experimente die Durchführung zu ermöglichen; denn das breite Frequenzspektrum, das sich durch Synchrotrone erzeugen läßt, in Kombination mit der Verwendung von Monochromatoren, die das Licht einer über weite Bereiche beliebig auswählbaren Wellenlänge oder Energie herauszufiltern imstande sind, eignet sich für unzählige Experimente, die beispielsweise Energieniveaus oder Energieabhängigkeiten untersuchen.

Bei einem Elektronensynchrotron werden zunächst freie Elektronen erzeugt (Glühkathoden-Elektronenquelle), die dann meistens erst vorbeschleunigt werden (wie am SRC z. B. mit einem Mikrotron) und anschließend über Injektionsmagnete (kicker) in den eigentlichen Speicherring gespeist werden, der weiter die kinetische Energie der Elektronen und die Magnetfeldstärke der Umlenkmagneten bis auf einen dann konstant gehaltenen Wert entsprechend dem Betriebsmodus steigert. In der evakuierten Speicherringröhre, die eine Länge in der Größenordnung 100 m aufweist (bis 1.44 km beim SPring-8-Synchrotron, Japan), fliegen die Elektronen knapp unterhalb der Lichtgeschwindigkeit zu Paketen (bunches) gebündelt so lange, bis sie durch Wechselwirkungen mit Restgasteilchen den Paketen verlorengehen. Dadurch wird der Strom im Speicherring (typischerweise in der Größenordnung 100 mA) dem Zerfallsgesetz einer Exponentialfunktion folgend, kontinuierlich schwächer, weshalb für gewöhnlich alle paar Stunden eine Neubefüllung des Speicherrings erfolgt, wobei in der dafür benötigten Zeit von etwa 15 min keine Experimente unter Verwendung von Synchrotronstrahlung stattfinden können. Die ersten Versuche einer quasi kontinuierlichen Speicherringbefüllung (Top-Off Injection), die einen konstanten Strahlstrom und konstantes Experimentieren gewährleistet, sind bereits an der Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) und der ALS erfolgreich durchgeführt worden und auch für andere Synchrotroneinrichtungen in Planung.

Allgemein gilt für die abgestrahlte Leistung P einer Ladung Q auf einer Kreisbahn mit Radius R

$$P = \frac{2Q^2c}{3R^2} \left(\frac{E}{m_0c^2} \right)^4, \quad (2.7)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet, E die kinetische Energie der Ladung darstellt und m_0 die Ruhemasse des Objekts mit der Ladung Q ist. Bethge u. a. (2004) Um möglichst effizient Synchrotronlicht zu erzeugen, eignen sich folglich Elektronen (oder auch Positronen) als Ladungsträger

aufgrund ihrer kleinen Ruhemasse und ihrer Invarianz gegenüber der starken Wechselwirkung besonders gut. Die Strahlungsleistung steigt dabei, wenn diese mit höherer Geschwindigkeit (E^4) Ablenkungen mit kleineren Krümmungsradien erfahren.

Bei typischen Speicherringenergien von 1 GeV erreichen die Elektronen mit der Ruhemasse $511 \text{ keV}/c^2$ gemäß Gleichung 2.8 bereits 99.99987 % der Lichtgeschwindigkeit, was einen γ -Wert von fast 2000 ergibt, wobei γ dem relativistischen Faktor $1/\sqrt{1-\beta^2}$ entspricht (mit $\beta = v/c$):

$$\frac{v}{c} = \sqrt{1 - \left(\frac{511 \text{ keV}}{1 \text{ GeV} + 511 \text{ keV}} \right)^2}. \quad (2.8)$$

Die relativistischen Geschwindigkeiten der Elektronen haben zur Folge, daß die toroidale Strahlungscharakteristik langsamer Elektronen, skizziert in Abbildung 2.22 (a), durch die Lorentz-Transformation ins Laborsystem eines Beobachters oder Experimentators stark verzerrt wird. Der Winkel θ von 90° der seitlichen Nullstellen des Toroids schrumpft dabei auf den Wert $\theta = 1/\gamma \approx 1/2000$ und es entsteht ein enger, vorwärtsgerichteter Kegel gemäß der Skizze in Abbildung 2.22 (b). Rechts in der Abbildung ist außerdem die spektrale Verteilung der Bremsstrahlung gezeigt, wobei das Maximum bei der Wellenlänge

$$\lambda_c = \frac{4}{3} \pi R \left(\frac{m_0 c^2}{E} \right)^3 \quad (2.9)$$

liegt. Das ergibt für 1 GeV-Elektronen bei einem Krümmungsradius von 30 m einen Wert von $\lambda_c = 167 \text{ \AA} = 74 \text{ eV}$. Oder im Falle des DORIS III-Speicherrings (DESY) bei 4.45 GeV-Positronen und einem Krümmungsradius von 12 m (bei 1.2 T Magnetfeldstärke) einen Wert von 16 keV.

Eine einfache Speicherringstruktur besteht aus einer Abfolge von geraden Segmenten, auf denen fokussierende Quadrupolmagneten den geladenen Teilchenstrahl, der sich aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen den Teilchen aufweitet, wieder bündeln, und aus Dipol-Umlenkmagneten (bending magnets), die den Strahl auf eine geschlossene Bahn lenken. (Die Auffächerung eines Teilchenstrahls oder eines Teilchenpaketes geschieht im Laborsystem wesentlich langsamer als im Schwerpunktsystem der Teilchen, denn je energiereicher sich ein Paket durch die Vakuumröhren bewegt, desto langsamer läuft die Zeit in dessen Schwerpunktsystem und desto größer wird die Strecke

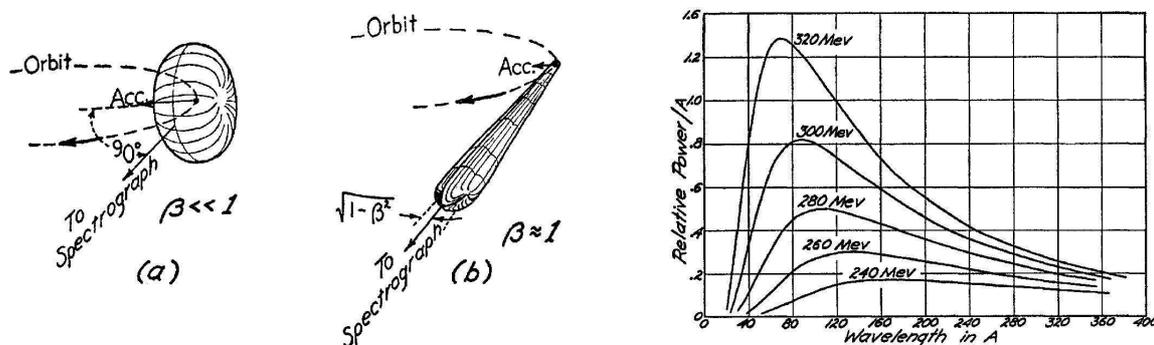


Abb. 2.22: Qualitatives Strahlungsverhalten eines kreisenden Elektrons (a) bei niedriger Energie und (b) deformiert aufgrund der relativistischen Transformation bei hohen Energien. Das rechte Diagramm zeigt die relative spektrale Verteilung der Strahlung eines monoenergetischen Elektrons bei verschiedenen Energien. Tombouliau u. Hartman (1956)

im Bezugssystem der Erde, bis eine merkliche Auffächerung zustande kommt.) Tangential an die Umlenkmagneten, deren Abstrahlcharakteristik in Abbildung 2.22 skizziert ist, schließen sich die ebenfalls evakuierten Strahlrohre (Beamlines) an, durch die dann das entstandene Licht über Spiegel, Gitter, Blenden und Filter bis in den Fokus des Experiments gelangen kann.

Mit der Weiterentwicklung von Teilchenbeschleunigern kam bereits früh die Idee (1947 Ginzburg) und Realisierung (1953 Motz) einer speziellen Magnetfeldgeometrie durch einen sogenannten Undulator, der zunächst bei Linearbeschleunigern zum Einsatz kam und später (1970) auch zusätzlich zu bestehenden Speicherringstrukturen auf deren geraden Segmenten eingefügt werden konnte (Insertion Device). Es handelt sich um eine lineare Abfolge von einzelnen Permanentdipolmagneten, die durch abwechselnde Nord-Süd-Ausrichtung für bewegte Ladungen aufgrund der Lorentzkraft eine kontinuierliche, transversale Ablenkung bei gerader Nettoflugbahn verursachen. Dabei kommt es zum Teil zur kohärenten Überlagerung und konstruktiver Interferenz für bestimmte Wellenlängen der entstehenden elektromagnetischen Strahlung, so daß dadurch ein noch stärker nach vorne ausgerichteter Lichtkegel mit verschmälertem Frequenzspektrum entsteht. Eine ganz ähnliche Magnetfeldgeometrie, welche als Wiggler bezeichnet wird, läßt mit sehr kleinen Krümmungsradien ein breites Frequenzspektrum mit hohen Intensitäten entstehen.

Aufgrund der erläuterten Strahlungscharakteristik entlang der tangentialen Vorzugsrichtung läßt sich bereits vermuten, daß sich mit Synchrotronen durch die Bündelung von Strahlen hohe Lichtintensitäten erreichen lassen. Eine Meßgröße, die das zum Ausdruck bringt, ist die sogenannte Brillianz (brightness), deren Größenordnung für verschiedene Lichtquellen in Tabelle 2.1 angegeben ist. Sie entspricht der Anzahl an Photonen pro Fläche, Raumwinkel und Zeit innerhalb eines schmalen Wellenlängenbereichs (Energiebereichs):

$$\text{Brilliance} = \frac{\text{Zahl der Photonen}}{\text{Quelldivergenz [mrad}^2] \cdot \text{Zeit [s]} \cdot \text{Quellfläche [mm}^2] \cdot 0.1 \% (\Delta E/E)}. \quad (2.10)$$

Die Baukosten bedingte horizontale Lage eines Speicherrings, bewirkt zunächst lediglich linear polarisiertes Licht mit in der Speicherringebene liegendem Polarisationsvektor. Unter Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Undulatoren kann aber beispielsweise auch zirkular polarisiertes Licht erzeugt werden, wenn die beiden Undulatoren rechtwinkelig zueinander in den Strahlengang eingeführt werden können und sich ihr kohärentes Licht entsprechend überlagert.

Wie bereits erläutert, handelt es sich bei dem überwiegenden Teil aller Messungen um Flugzeitspektroskopien, die eine gepulste Lichtquelle erfordern, um den möglichst exakten Startzeitpunkt aller aus dem Licht resultierenden Ereignisse zu erhalten. Da die Elektronen zu Paketen geformt (Größenordnung $10^{10} e^-/\text{bunch}$) eine Speicherringstruktur durchlaufen, resultiert daraus

LICHTQUELLE	BRILLIANZ
Undulator	10^{19}
Umlenkmagnet	10^{15}
Sonne	10^{10}
Röntgenröhre	10^{10}
60 W Glühbirne	10^6
Kerze	10^5

Tabelle 2.1: Brillianz $\left[\frac{\text{Photonen}}{\text{mrad}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1 \% (\Delta E/E)} \right]$ verschiedener Lichtquellen.

eine bestimmte Folge von Lichtpulsen, die mit dem Design des jeweiligen Synchrotrons zusammenhängt. Beispielsweise liefert das Synchrotron am SRC (Synchrotron Radiation Center, Wisconsin, USA) eine Bunch- und Lichtpulsstruktur, bei welcher die Pakete mit Abständen von 20 ns zueinander und der Ausdehnung von etwa einer Nanosekunde über den Ring verteilt sind. Die Umlaufzeit im Ring beträgt 300 ns, so daß insgesamt 15 Pakete mit dem konstanten Abstand von 20 ns ihren synchronisierten Platz in diesem finden. Das bedeutet für die Flugzeitspektroskopie eine Zeitauflösung von bestenfalls einer Nanosekunde sowie eine Beschränkung des gesamten Flugzeitpektrums auf weniger als 20 ns. Die Bunchstruktur am Berliner Synchrotron BESSY (Berliner ElektronenSpeicherring-Gesellschaft für SYNchrotronstrahlung) sieht hingegen ganz anders aus. Hier folgen bei einer Umlaufzeit von 800 ns Pakete mit 50 ps Ausdehnung im Abstand von 2 ns, wodurch insgesamt 400 dieser Pakete im Speicherring Platz haben. Im Regelbetrieb werden allerdings nur 320 der 400 Plätze mit Elektronenpaketen im 2 ns-Abstand belegt, so daß eine Lücke von 160 ns verbleibt, in deren Mitte ein einzelnes Elektronenpaket mit der fünffachen Ladung untergebracht ist. Diese Hybridfüllung ist u. a. für pump-probe-Experimente interessant. Das läßt bereits eine weitere Befüllungsvariante vermuten, die an manchen Synchrotrons mittlerweile als fester Bestandteil in den Jahresbetriebsplan eingegangen ist: der Single Bunch Betriebsmodus (operation mode), in welchem lediglich ein Elektronenpaket im jeweiligen Ring kreist. Aus diesem Betriebsmodus resultiert eine 300 ns-Lichtpulsfolge im Falle des SRC- und eine 800 ns-Lichtpulsfolge im Falle des BESSY-Synchrotrons (exakt sind es 800.5515 ns). Bei der Advanced Light Source (ALS, Berkeley, USA) ist als Äquivalent hierzu der Zweibunchmodus (two-bunch oder double bunch mode) mit 328 ns-Lichtpulsfolge eingeführt worden.

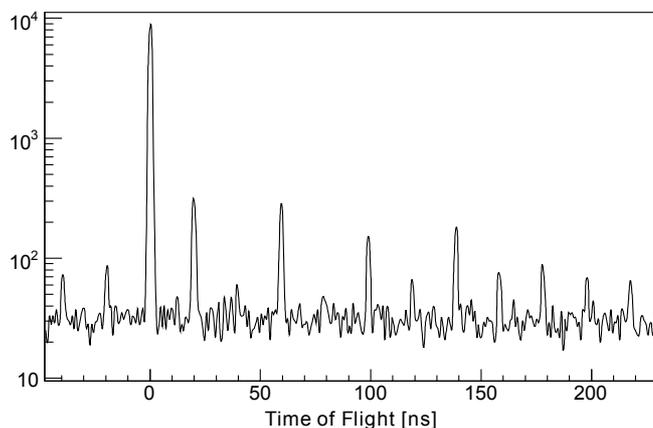


Abb. 2.23: Struktur der Single Bunch Ringbefüllung am SRC. „Photonenpeaks“ gemessen mit -200 V Gegenfeld. Ein Nebenbunch erzeugt bis zu 5 % Photonenintensität auf dem Detektor und aufintegriert sind 40 % der Gesamtintensität über den restlichen Speicherring verteilt, während 60 % der gesamten Intensität dem Single Bunch zugeordnet werden kann.

Aufgrund der Detektorlaufzeiten von etwa 100 ns können bei Messungen mit kleinen Flugzeitbreiten, welche beispielsweise durch den Verzicht auf die homogene magnetische Feldkomponente gegeben sind, Pulsraten bis 10 MHz verwendet werden. Der überwiegende Teil der Synchrotrone liefert im Normalbetrieb deutlich höhere Raten, wobei der DORIS III-Speicherring (DESY) mit allen seinen drei Betriebsmodi davon eine Ausnahme bildet und für dieses Experiment praktisch ständig einsetzbar wäre (siehe Tabelle 2.2: ALS und BESSY bieten zweimal jährlich eine zweiwöchige Double Bunch- bzw. Single Bunch-Experimentierphase an, in welcher neben Flugzeitspektroskopien auch Fluoreszenzmessungen und andere zeitabhängige Experimente durchgeführt werden können.

Viele andere experimentelle Aufbauten können diese Perioden lediglich zum Umbau und zur Wartung nutzen, denn der Strom im Speicherring und damit auch die Lichtausbeute (Photonenfluß, flux) an den Strahlrohren fällt um ein bis zwei Größenordnungen niedriger aus. Dementsprechend aufmerksam bis unzufrieden verfolgen Wissenschaftler und Angestellte am SRC, wo der Single Bunch Modus lediglich auf gesonderte Anfrage selten in besonderen Fällen realisiert wird, und an dem es keine feste Nutzergemeinschaft (user community) zur dienlichen Gestaltung des speziellen Betriebsmodus gibt, das dann alleinig durchgeführte Experiment. Realisiert wird der Single Bunch am SRC durch eine reguläre Speicherringbefüllung mit 15 Paketen und anschließendem Entfernen (kicken) von 14 Bunchen. Die dabei erreichte Strahlqualität fällt wie in Abbildung 2.23 dargestellt wesentlich schlechter als bei anderen Synchrotronen aus. Zu beobachten war eine Qualitätsabnahme mit zunehmender Zeit nach einer jeweiligen Injektion aufgrund von Umverteilungen von Elektronen auf andere Paketplätze (buckets).

Auch am BESSY ist im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Experimenten erstmalig ein spezieller Modus getestet worden, bei welchem acht Pakete symmetrisch angeordnet im Speicherring kreisen. Der „8-Bunch-Spezial“ liefert dadurch die auf das Experiment zugeschnittene 10 MHz-Frequenz und erlaubt bei hinreichend schneller Signalverarbeitung eine achtfach schnellere Datenakquisition. Die vom Synchrotron zur Verfügung gestellte elektronische Zeitmarkierung (Bunchmarker) von regulären 1.25 MHz ist außerdem in hoher Qualität parallel mit 10 MHz angeboten worden, was nicht unbedingt als selbstverständlich erscheint. (Die Bunch-marker-Elektronik am HASYLAB hatte bereits im regulären Betrieb große Probleme verursacht, da lediglich ein bestimmter, zunächst unbekannter Zeitversatzwert von 415 am Modul eine hinreichend gute Zeitauflösung lieferte.)

2.9 Synchrotrone & Strahlrohre

Im Zuge dieser Arbeit sind mehrere Experimente mit z. T. unterschiedlichen Aufbauten an verschiedenen Synchrotronanlagen durchgeführt worden, wobei sowohl Undulatoren als auch Umlenkmagnete zum Einsatz kamen. Der Vollständigkeit halber seien die Meßplätze erwähnt:

- ALS (2005), Beamline 9.3.2 [ALS]
- SRC (2006-2007), 6m-TGM, U1-NIM [SRC]
- DESY (2006), BW3 (Hattass (2004) Seite 58 ff)
- BESSY (2007-2009), 3m-NIM [3mN]
- SLS (2007 & 2008), SIS-X09LA [SLS u. PSI]

Der am häufigsten zum Einsatz gekommene Meßplatz war das 3m-NIM-Strahlrohr am Synchrotron BESSY, welches in der Abbildung 2.24 zu Teilen skizziert ist. Der Strahlengang vom Umlenkmagneten kommend (blau), wird an einem sphärischen Gitter fast senkrecht zurückgestreut (**N**ormal **I**ncidence **M**onochromator). Für den Energiebereich bis etwa 40 eV bietet diese Anordnung im Vergleich zu beispielsweise fast parallel streifend beleuchteten Gittern (Grazing Incidence) das größte Auflösungsvermögen. Der zurückgeworfene Strahl (rot), als Abbildung des Eintrittsspalt auf den Austrittsspalt im Zwischenfokus, wird nochmal in einer Vakuumkammer an der Stelle der größten Auffächerung seitlich wegfokussiert, und kann dann durch Vakuumrohre verbunden in die Experimentierstation (nicht gezeigt) gelangen.

Eine nicht ganz geklärte Beobachtung an dem 3m-NIM-Strahlrohr ist in Abbildung 2.25 gezeigt. Dabei ist in beiden Messungen das MgF_2 -Fenster (in der Skizze blau/grün) kurz vor dem Zwischenfokus (ZF) in den Strahlengang gebracht worden, welches für Anregungsenergien bis etwa 11.5 eV als Filter für höher harmonische Strahlung verwendet werden kann. Im oberen Bild ist die Photonenenergie auf 22 eV gesetzt worden, das heißt, streng genommen dürfte bei dieser Monochromatoreinstellung kein Licht auf die Probe ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) gelangen. Durch Erhöhen des Photonenflusses konnte dennoch das gezeigte Spektrum gemessen werden (echte Flugzeitverteilung liegt zwischen 20 ns und 30 ns, dahinter sind u. a. im Spektrometer gestreute Elektronen zu beobachten, am oberen Rand streift das einfallende Licht eine Spektrometerplatte). Im Vergleich dazu ist in der unteren Messung eine Photonenenergie von 11.5 eV gewählt worden, bei welcher der Filter noch im eigentlichen Sinn zu wirken scheint. Der Vergleich beider Messungen zeigt eine schwächer ausgeprägte, um 17.6 ns zeitversetzte Wiederholung des eigentlichen Spektrums. Der gemessene Zeitversatz entspricht bei einer Ausbreitung mit Lichtgeschwindigkeit einer Wegdifferenz von 5.28 m, welche in der Skizze 2.24 exakt dem doppelten Abstand zwischen Monochromatorgitter und MgF_2 -Fenster entspricht. Das legt die Vermutung nahe, daß das obere Spektrum durch eine niedere harmonische Strahlung zustande gekommen sein könnte. Bei eingestellten 22 eV läßt der Filter nur 11 eV als untere harmonische Strahlung durch und erzeugt darüber hinaus noch durch Reflexionen am Filter und am Monochromator einen nachlaufenden Anteil. Wenn diese Annahme stimmen sollte, wäre evtl. in allen gemessenen Spektren ein zusätzlicher Untergrund enthalten.

An dieser Stelle sei noch eine Betrachtung im Zusammenhang mit der Strahlführung angemerkt, die sich auf die Abbildungseigenschaft des Strahlrohbrennpunktes bezieht. Abhängig von der Fokusgröße und dem Einfallswinkel kann die Mindestgröße einer Probe berechnet werden, denn die Größe des Strahlflecks hängt vom Projektionswinkel ab, ähnlich wie das Leuchtbild einer Taschenlampe, welches schräg oder senkrecht auf eine Fläche geworfen verschieden langgezogen wird. Mit

$$\text{Probenbreite}_{\min} = \frac{\text{Fokus}_{\text{horizontal}}}{\sin(\text{Einfallswinkel})} \quad (2.11)$$

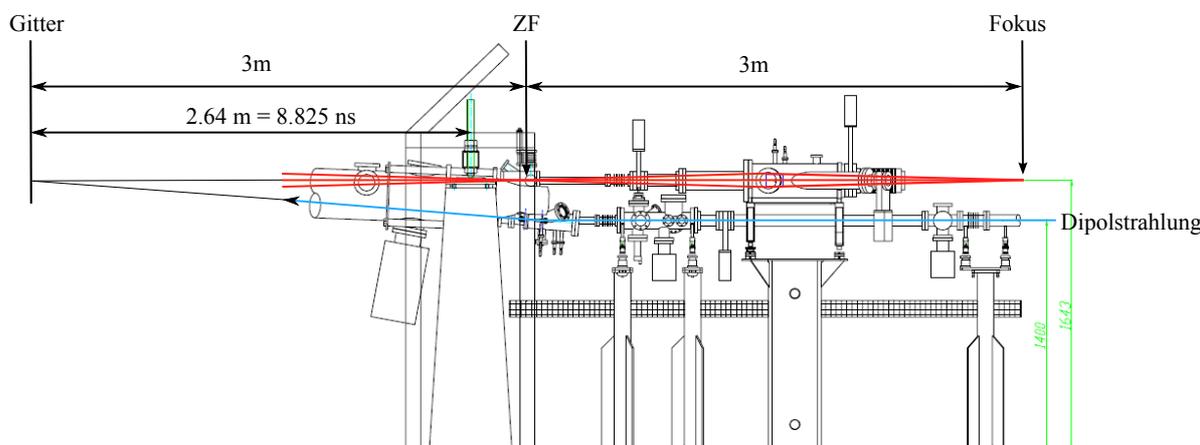


Abb. 2.24: Skizze des 3m-NIM-Strahlrohrs (Normal Incidence Monochromator) am BESSY. Blau dargestellt ist der einfallende Strahl, rot der vom Monochromator (Gitter) reflektierte. ZW ist der Zwischenfokus, das Experiment steht im Fokus; Bild zum Teil entnommen aus [3mN].

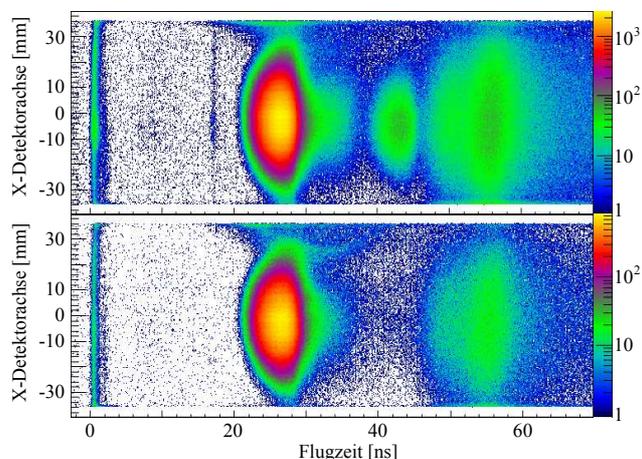


Abb. 2.25: Flugzeitspektren in Abhängigkeit einer Ortskoordinate von Bi-2212. Oberes Bild: $h\nu = 22$ eV mit MgF_2 -Fenster. Unteres Bild: $h\nu = 11.5$ eV mit MgF_2 -Fenster. Im Vergleich der beiden Spektren fällt auf, daß im oberen Bild ein zeitversetzter zusätzlicher Beitrag auftaucht.

berechnet sich bei einem typischen Einfallswinkel von 20° zur Oberfläche (70° zur Normalen) eine um den Faktor $\frac{1}{\sin(20^\circ)} = 2.9$ vergrößerte Fokusausdehnung, woraus für die 3m-NIM-Optik eine horizontale Mindestprobengröße und damit auch ein maximales Ortsauflösungsvermögen von 1.2 mm folgt.

Abschließend sind noch verschiedene Parameter der erwähnten Synchrotronanlagen, bzw. der zur Verfügung gestellt bekommenen Strahlrohre, in einer Tabelle gegenübergestellt.

	SRC 6M-TGM	ALS 9.3.2	BESSY 3M-NIM	DESY BW3
Elektronenenergie [GeV]	0.8	1.9	1.7	4.45
Strahlstrom [mA]	4	50	20	120
Bunch-Anzahl	1	2	1 8	1 2 5
Bunch-Abstand [ns]	300	328	800 100	964 482 192
Pulsrate bzw. Frequenz [MHz]	3.33	3.05	1.25 10.0	1.04 2.08 5.21
Speicherringumfang [m]	89	197	240	289
Pulsbreite [ns]	1	0.07	0.02	0.14
Fokus, horizontal [μm]	600	400	400	200
Fokus, vertikal [μm]	30	500	50	100
Umlenkmagnet (BM); Undulator (U)	BM	BM	BM	U
Energiebereich [eV]	8-220	30-1500	2-55	15-1800
Auflösungsvermögen ($E/\Delta E$)	1000	10 000	22 000	1000

Tabelle 2.2: Auswahl von relevanten Parametern der verwendeten Strahlrohre.

2.10 Weitere Lichtquellen

Um das Experiment im eigentlichen Sinn durchführen zu können, wird eine gepulste Lichtquelle mit mindestens 15 eV Photonenenergie benötigt, wobei mit derzeitigem Spektrometer eine Wiederholungsrate der Lichtpulse von 10 MHz ideal wäre. Von Vorteil zeigt sich, daß die Lichtausbeute (Photonenfluß) bei diesem Experiment praktisch kein Kriterium bei der Wahl einer geeigneten Lichtquelle bildet, denn wie bereits erwähnt, muß stets bei einem vergleichsweise niedrigem Fluß gemessen werden und reduzieren läßt sich die Lichtausbeute einer Quelle leicht. Eine Alternative zur Benutzung von Synchrotronlicht, dessen großer Nachteil die zeitliche Begrenzung der Messungen und die Entfernung zum Heimatlabor ist, bieten zunehmend kommerzielle Lasersysteme, die bequem auf einem optischen Tisch in einem möglichst sauberen und temperaturstabilen Labor untergebracht werden können. Abgesehen davon, daß solche Systeme keinen geringen Anschaffungspreis aufweisen, bedarf es bezüglich ihrer Bedienung einiger Erfahrung. Durch Erzeugung von höher harmonischer Strahlung und unter Verwendung eines Monochromators können dann aber vergleichbare Bedingungen, was die Anforderungen an dieses Experiment anbelangt, geschaffen werden.

Die meisten Lasersysteme (eine nähere Beschreibung findet sich z. B. in Voss (2004)) arbeiten jedoch mit Wiederholungsraten von lediglich 1 kHz bis 10 kHz, was im Vergleich zur idealen Bedingung einen Faktor 1000 zu niedrig ist. Es gibt aber auch Femtosekundenlaser, die mit bis zu 250 kHz Wiederholungsrate arbeiten (Staudte (2005)), so daß eine zweiwöchige Strahlzeit am Synchrotron auch über zwei Monate im eigenen Labor unter täglicher Probenpräparation durchgeführt werden könnte. Fraglich bleibt, ob beispielsweise ein Pikosekundenoszillator ohne Verstärkereinheit mit einer idealen Repetitionsrate von 1–10 MHz nach Erzeugung der 4. oder 5. Harmonischen mit Hilfe von Kristallen (BBO) und anschließender resonanter Anregung eines gasförmigen Heliumtargets, nicht auch Lichtpulse von rund 20 eV Photonenenergie bei ausreichender Intensität zu liefern imstande wäre.

Ganz anderer Natur fielen Experimente mit kontinuierlichen Lichtquellen aus. Denkbar wäre hierbei, daß ein gewisser Mechanismus zur Energieselektion eingesetzt würde, da die Methode der Flugzeitmessung aufgrund der nicht feststellbaren Startzeiten hinfällig wäre. Sphärische Gitter, elektrostatische Linsensysteme oder solide Hemisphären mit unterschiedlichen Krümmungsradien und Potentialen könnten beispielsweise Bausteine eines solchen energiedispersiven Spektrometers darstellen. Sollen dabei weiterhin koinzidente Elektronen nachgewiesen werden, so ginge dies lediglich für eine bestimmte wählbare Energieaufteilung und unter der gewohnten Reduzierung der Elektronennachweisrate bzw. der Elektronenerzeugungsrate zur Eindämmung falscher Koinzidenzen. Beispielsweise könnte sich ein Aufbau nützlich zeigen, bei welchem Elektronenpaare nachweisbar wären, deren zwei Elektronen jeweils dieselbe kinetische Energie aufwiesen. Gälte dies weiterhin mit der Bedingung, daß alle detektierten Elektronen auch unter demselben Theta-Winkel emittiert wurden bei gleichzeitiger 360° Phi-Akzeptanz, so wäre eine Meßapparatur, wie sie beispielsweise in Abbildung 2.26 skizziert ist, geschaffen, die der von Kouzakov und Berakdar prognostizierten Cooper-Paar-Bedingung genüge. Kouzakov u. Berakdar (2003) Auch ein zylindrischer Spiegelanalyser (cylindrical mirror analyser, CMA) vermag dieses zu leisten, indem aus einer Öffnung eines inneren Zylinders Elektronen eines bestimmten Thetawinkels austreten können und dann vom Feld eines äußeren Zylinders reflektiert werden, so daß sie durch eine weitere Öffnung weiter hinten auf der Achse wieder in den inneren Zylinder gelangen und dort auf einen Detektor treffen können. Über die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Zylindern läßt sich die kinetische Energie der passierenden Elektronen einstellen.

Eine viel eingesetzte kontinuierliche Lichtquelle hoher Intensität ($1 \cdot 10^{12}$ Photonen/s) ist die

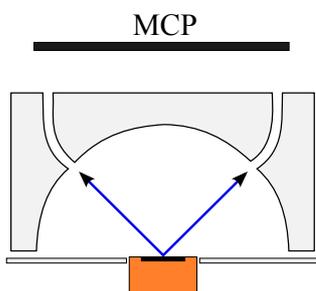


Abb. 2.26: Alternatives energiedispersives Spektrometer für Messungen mit einer kontinuierlichen Lichtquelle. Hier sollen Elektronen (blaue Pfeile) mit gleichen Theta-Startwinkeln bei voller Rotationssymmetrie (360° Phi-Winkel) nachgewiesen werden.

Heliumlampe (Niederdruck-Helium-Gasentladungslampe), die bei Linienbreiten von wenigen Millielektronenvolt Photonenenergien von He I = 21.22 eV oder He II = 40.82 eV erzeugt.

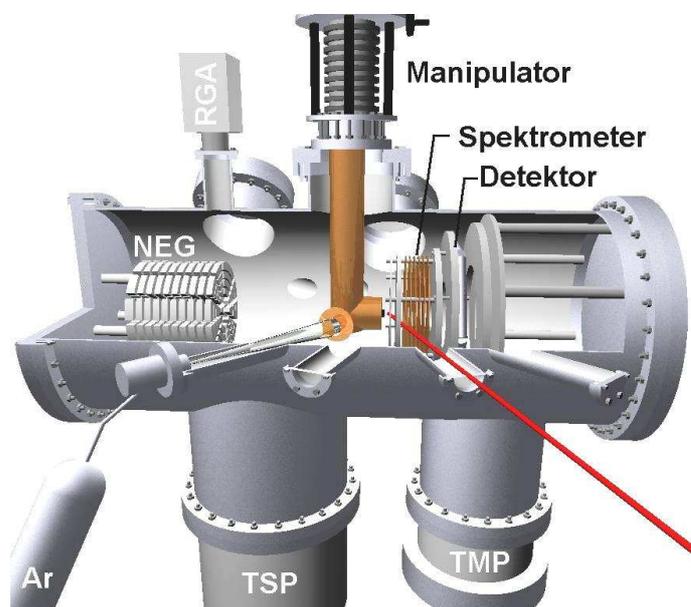
Einen vielleicht entscheidenden Vorteil bergen kontinuierliche Lichtquellen dadurch, daß sie prinzipiell permanent die Probe abtasten, während am Berliner Synchrotron-Speicherring BESSY dies im single bunch-Modus nur alle 800 ns geschieht. Je nachdem, auf welcher Zeitskala T_{koinz} zwischen einer Koinzidenz und zwei unabhängigen Ereignissen unterschieden werden kann, sind Daten mit der entsprechenden Vorselektion (Cooper-Paar-Bedingung) um einen Faktor $800 \text{ ns}/T_{koinz}$ schneller zu gewinnen. Bei exakt symmetrischem Aufbau ist $T_{koinz} = 1 \text{ ns}$ leicht zu realisieren und könnte bei $T_{koinz} = 50 \text{ ps}$ einen Faktor von bis zu 16 000 ausmachen – ein um vier Größenordnungen schnellerer Datengewinn.

2.11 Vakuumsystem

Im Wesentlichen kamen bei der Durchführung aller Experimente drei verschiedene Hauptvakuumkammern zum Einsatz: zwei jeweils umgebaute Systeme zur Oberflächen- und Festkörperanalyse in den USA, sowie ein eigens für diese Experimente konzipierter und von einer externen Firma hergestellter UHV-Rezipient, der mit allen weiteren notwendigen Systemen ausgestattet wurde. Abbildung 2.27 zeigt ein Modell dieser 60 cm langen, aus 304er-Edelstahl (DIN 1.4301) gefertigten und zur Minimierung der Oberfläche elektropolierten Vakuumkammer, deren Standardausrüstungselemente im folgenden kurz erläutert werden – sämtliche Anbauteile können mit Kupferdichtringen an die standardisierten CF-Flansche (ConFlat) angeschraubt werden, wobei die Edelstahlschneidkanten in den Flanschen mit den Kupferdichtringen eine extrem leckdichte Metall-auf-Metall Verbindung ergeben.

- Turbomolekularpumpe (Abb. 2.27, rechts unten auf CF-150): kommt insbesondere beim Anpumpen und Ausheizen zum Einsatz und kann evtl. im Anschluß daran mit einem Durchgangsventil vom System separiert werden. Sind weitere nicht-mechanische Pumpen vorhanden, so entsteht auf diese Weise ein abgeschlossenes System, dessen Vorteil zum einen ein geringeres Ausfallrisiko und besseren Schutz der Kammer-, Strahlrohr- und Speicherringvakua bedeutet und zum anderen wird ein Rückströmen von leichten Gasen, in der Hauptsache Helium und Wasserstoff, durch die Turbomolekularpumpe verhindert, was dann lohnenswert wird, wenn die Ausgasrate von leichten Gasen im Rezipienten entsprechend niedrig ist. Wird eine Turbopumpe mit vergleichsweise geringer Saugleistung verwendet, so verlängern sich dadurch die Abpump- und Ausheizzeiten. Die Turbopumpe kann bei Drücken kleiner als $1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ eingesetzt werden und muß daher mit einer Vorpumpe kombiniert werden, die idealerweise auf einem ölfreien Prinzip beruht (z. B. Membranpumpe oder Scrollpumpe).

Abb. 2.27: Modellbild der IKF-Vakuummkammer mit einfallendem Lichtstrahl (rot, 20° zur Probenoberfläche) und den abgekürzten Komponenten: RGA (Residual Gas Analyser, Massenspektrometer), NEG (Non Evaporable Getter-Pumpe), Ar (12 bar Argonreservoir), TSP (Titan-Sublimations-Pumpe), TMP (Turbomolekularpumpe 8001/s). Die Front der Probe und des Hitzeschildes ist ein zweites Mal abgebildet (Cu-farben, etwas heller), um die Lage während des Ar-Beschusses, skizziert durch die kegelförmige Ausbreitungsrichtung von der Sputter-Kanone ausgehend, zu demonstrieren. Die Kammer ist bezüglich der angeschweißten Ausgänge und Flansche symmetrisch zur Spektrometerachse aufgebaut – die vier vorderen, vom Fokus aus strahlenförmig verlaufenden Zugänge existieren auf der hinteren Seite ebenso. Gleiches gilt für die zwei nach oben gerichteten Sichtflansche.



- Pumpe für leichte Gase (Abb. 2.27: TSP mit Cryopanel links unten auf CF-200 und NEG-Pumpe links auf CF-250): Zur Unterstützung und Ergänzung der Turbomolekularpumpe oder auch als Alternative im Enddruckbereich sollte ein Vakuumsystem beispielsweise mit einer Getterpumpe oder Kryopumpe ausgestattet sein. Diese Pumpentypen binden physisch oder chemisch Restgaspartikel an ihren Oberflächen oder in ihren Volumina, so daß diese Teilchen den Rezipienten nicht verlassen, sondern lediglich an einer definierten Stelle gebunden bleiben. Daher werden solche Pumpen erst bei möglichst niedrigen Drücken ($1 \cdot 10^{-7}$ mbar) zugeschaltet.
- Vakuummeßzellen: zwei bis drei verschiedene Meßsysteme zur Bestimmung der Vakuümguüte sind notwendig, um einen Druckbereich von 15 Größenordnungen ($1 \cdot 10^{-12}$ bis 1013 mbar) abzudecken. Beispielsweise kann im Vorvakuumbereich ein Wärmeleitungs-vakuummeter eingesetzt werden (Pirani-Meßzelle) und im Hochvakuum eine Bayard-Alpert-Ionisierungsmeßzelle (Heißkathode) oder auch für beide Meßbereiche ein Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter (Penning-Meßzelle).
- Quadrupol-Massenspektrometer (**R**esidual **G**as **A**lyser, RGA, Abb. 2.27 links oben auf CF-38): ein Massenspektrometer ersetzt die Sinne im Rezipienten. Es zeigt Zustand und Verlauf aller Partialdrücke an und ermöglicht auf diese Weise eine Vielzahl verschiedener Analysen im Zusammenhang mit Pumpen, Kühlen, Heizen, Vakuumqualität etc. und eignet sich darüberhinaus auch hervorragend zur Lecksuche. Es sollte sowohl mit einem Faraday-Becher (Faraday-Cup) für niedrige Druckbereiche als auch mit einem zuschaltbaren Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron) für den Ultrahochvakuumbereich ausgestattet sein.
- Kryostat mit Manipulator (Abb. 2.27, mitte und oben auf CF-100): da Kammer, Lichtquelle und Analysator praktisch fest im Laborsystem ruhen, sollte die zu untersuchende Probe mitsamt dem Kryostaten beweglich gelagert werden, um notwendigen Handlungsspielraum zu gewinnen, denn beispielsweise verkürzt sich der Kryostat beim Herunterkühlen bereits um

mehrere Millimeter. Je nachdem, welche Operationen (Probentransfer, Probenbehandlung ...) im Verlauf des Experiments durchgeführt werden sollen, muß der Kryostat außerdem 360° drehbar gelagert werden, was ein zusätzliches Pumpen an der Drehdurchführung erforderlich macht. Typischerweise genügen eine XY-Bühne mit jeweils ± 25 mm Auslenkung sowie eine Z-Achsenbeweglichkeit von einigen Zentimetern.

- Probentransfersystem und Probenpräparation: je nachdem, welche Proben gemessen werden sollen, ist ein Transfersystem zwingend notwendig oder lediglich optional verwendbar (siehe Kapitel 2.2). Zur Probenpräparation kann eine Sputterkanone (Abb. 2.27, links vorne auf CF-38 mit 12 bar Ar-Gasflasche) eingesetzt werden.
- Analysator (Abb. 2.27 rechts auf CF-250): Spektrometer und Detektor bilden das Herzstück des Experiments und stellen oft mit der zugehörigen Spannungsversorgung und Ausleseelektronik auch den größten Kostenfaktor dar – die Lichtquelle nicht in die Betrachtung mit einbezogen.
- Sichtfenster: Um einen guten Überblick beim Experimentieren, vor allem im Falle eines Probentransfers, behalten zu können, sind Sichtflansche mit unterschiedlichen Perspektiven unerlässlich. Zwar bergen diese auch ein erhöhtes Risiko für Mensch und Maschine – das Schockbelüften durch ein gebrochenes Sichtfenster kommt dem größten anzunehmenden Unfall (GAU) sehr nahe – trotzdem ist ein Sichtflansch zu viel immer besser als einer zu wenig.

Alle Elemente sollten über einen möglichst großen Temperaturbereich eingesetzt werden können, bzw. sollte in diesem Bereich ihr Überleben sichergestellt sein, ohne bei extremen Temperaturen auf die Funktion des Elements zurückgreifen zu müssen, um ein effizientes Ausheizen gewährleisten zu können – das schwächste Glied in der Kette bestimmt dabei die maximale Ausheiztemperatur. Wird zum Beispiel Indium als Wärmekontaktmaterial oder als Lötzinnsubstituent verwendet, so sollte die maximale Heiztemperatur nicht über 140 °C steigen.

Abpumpen

Beim Herstellen eines Vakuums wird zunächst in der ersten Stufe ein Feinvakuum (1 mbar bis $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) mithilfe einer Vorpumpe erzeugt. Dabei strömt das Gas zur Pumpe – mittlere freie Weglängen von Restgasteilchen kleiner als 10 cm (0.1 mm bei 1 mbar) sind charakteristisch für die Knudsenströmung – wird dort verdichtet und an die Umgebung abgegeben. Je nachdem, welcher Pumpentyp benutzt wird, stellt sich beispielsweise bei der Membranpumpe ein Endvakuum von 1 mbar nach 60 Minuten Pumpzeit ein, bei der ölgelagerten Drehschieberpumpe $1 \cdot 10^{-3}$ mbar oder bei dem trocken gelagerten Scrollverdichter $1 \cdot 10^{-2}$ mbar bereits nach wenigen Minuten.

In der zweiten Stufe wird der Hochvakuumbereich (bis $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) durchlaufen, indem üblicherweise eine Turbomolekularpumpe zugeschaltet wird, deren Abgasseite von der Vorpumpe im Feinvakuumbereich gehalten werden muß. Die mittlere freie Weglänge vergrößert sich dann auf bis zu einem Kilometer Länge, wodurch sich das Strömungsverhalten von der viskosen Strömung zur Molekularströmung ändert, bei der Restgasteilchen mehr Zeit an den Oberflächen verbringen, als sie sich in den Räumen dazwischen aufhalten.

Abbildung 2.28 zeigt verschiedene Abpumpvorgänge mit logarithmischer (links) und linearer (rechts) Zeitauftragung. Je nach Vorgeschichte und Dimension der Kammer sowie Saugleistung der Turbopumpe, wird beispielsweise ein Druck von $1.2 \cdot 10^{-7}$ Torr ($1.6 \cdot 10^{-7}$ mbar) nach 21 h (pink), 50 h

(blau) oder 70 h (grün) erreicht. Der zunehmend langsamer werdende Prozess dieses statistischen Auspumpens läßt sich durch den weiter unten beschriebenen Ausheizvorgang beschleunigen, durch welchen die pinke Kurve (Abb. 2.30) deutlich früher als die blaue den 10^{-9} -Bereich erreicht.

Nach hinreichend langer Pumpzeit, die auch wieder von der Kammergröße, den Leitwerten und der Saugleistung abhängt, erreicht das System einen Gleichgewichtszustand, in welchem die Desorptionsrate (Abgasrate) gerade der Saugleistung entspricht:

$$\text{Enddruck [mbar]} = \text{Desorptionsrate} \left[\frac{\text{mbar l}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] \cdot \frac{\text{Fläche [cm]}^2}{\text{Saugleistung [l/s]}. \quad (2.12)$$

Wenn beispielsweise eine Turbopumpe mit der Saugleistung von 5001/s zusammen mit der TSP und dem Cryopanel (5001/s N_2 und 12001/s H_2) den Rezipienten von etwa 1 m^2 Fläche auf einen tatsächlich gemessenen Enddruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar bringt, dann entspricht dies einer Desorptionsrate in der Kammer von $1 \cdot 10^{-11} \text{ mbar l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die fehlende Saugleistung im Enddruckbereich der Turbopumpe für leichte Gase ersetzt die TSP, während sich die Saugleistungen für schwere Gase addieren, so daß bequem mit effektiven 10001/s gerechnet werden kann, die einem realistischen Wert entsprechen. Da Wasserstoffgas in diesem Druckbereich den überwiegenden Restgasanteil ausmacht, sollte sich der Enddruck auf $3.4 \cdot 10^{-11}$ mbar verringern, wenn anschließend eine Getterpumpe mit weiteren 19001/s (für H_2) hinzugefügt wird.

Abbildung 2.29 zeigt die mit dem Quadrupolmassenspektrometer ermittelte Restgaszusammensetzung bei tatsächlich erreichten $3.4 \cdot 10^{-11}$ mbar (gemessen mit der Extraktorröhre), nachdem das System um die Getterpumpe (NEG) erweitert wurde. Die drei Hauptbestandteile sind mit charakteristischer Isotopenverteilung H_2 ($m/q = 2$), CO/N_2 ($m/q = 28; 27; 26; 14$) und $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ ($m/q = 18; 17; 16$). Am doppelionisierten Stickstoff N_2^{2+} mit $m/q = 14$ kann der Stickstoff-Anteil am CO abgeschätzt werden und Lecks (vor allem virtueller Natur) leichter als solche identifiziert werden. Der 304-Edelstahl weist im Vergleich zum 316-Edelstahl einen höheren Kohlenstoffanteil

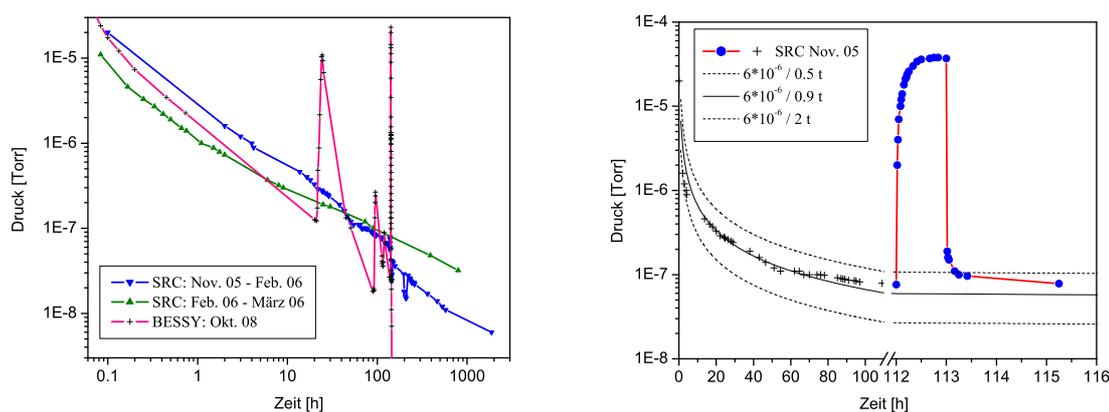


Abb. 2.28: Links: Pumpkurven mit einem Verlauf von bis zu 11 Wochen (blau) in doppellogarithmischer Darstellung (die Pumpkurve Okt. 08 entspricht derjenigen aus Abb. 2.30, links). Rechts: Im Verlauf des Abpumpens der 6way-Kammer ist für die Dauer von einer Stunde jegliche Pumpleistung durch Schließen des Durchgangsventils an der Turbopumpe dem System entzogen (die Daten entsprechen den ersten 116 Stunden der blauen Kurve aus dem linken Diagramm, sind hier jedoch linear mit der Zeit aufgetragen – der Null-Pumpleistungstest ist im linken Bild herausgeschnitten).

auf, der sich auch durch Desorption bemerkbar machen soll, was sich hier evtl. auf die Anteile C $m/q = 12$, CO_2 $m/q = 44$ und CO auswirken könnte. Vielleicht hinterläßt dieser Effekt deutlichere Spuren, wenn Vakua im 10^{-12} -Bereich realisiert würden.

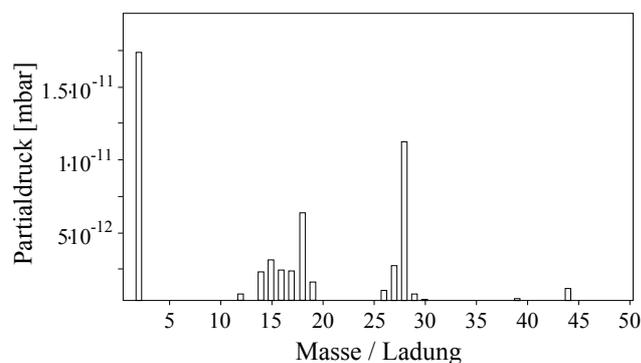


Abb. 2.29: Restgaszusammensetzung eines sauberen Vakuums bei $3.4 \cdot 10^{-11}$ mbar mit gekühlter Probe (linear skaliert). Die Hauptbestandteile sind H_2 , CO/N_2 und H_2O .

Im rechten Diagramm in Abbildung 2.28 wird noch einmal verdeutlicht, daß der Vakuumdruck mit der Saugleistung eng verknüpft ist. Die Zeitspanne, um beispielsweise von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr auf $1 \cdot 10^{-7}$ Torr zu gelangen, beträgt im normalen Abpumpvorgang fast 70 Stunden; nachdem jedoch später die Saugleistung zunächst vollständig reduziert und nach einer Stunde dann wieder voll zugeschaltet wurde, verkürzt sich die Zeitspanne, um denselben Druckbereich zu durchlaufen auf nur wenige Minuten! Während die Kammerwände beim wirklichen Abpumpen noch mit schweren und trägen Restgasteilchen schwer beladen waren, sind nach dem Wegnehmen jeglicher Saugleistung vor allem leichte und sehr mobile Gase weiter aus dem Stahl ausgetreten. Diese finden normalerweise aufgrund ihrer großen Geschwindigkeiten und kurzen Verweildauern an den Wänden schnell den Weg zur Turbopumpe und sorgen daher beim Abschotten dieser für den rasanten Druckanstieg im Rezipienten. Nach einer halben Stunde stellt sich ein neuer Gleichgewichtszustand bei $4 \cdot 10^{-5}$ Torr ein, bei dem die Menge an sorbiertem und desorbiertem leichtem Gas gleich groß ist.

Beim Erwerb eines Rezipienten besteht oftmals die Option, diesen einem Vakuumglühen unterziehen zu lassen, bei welchem die Stahlkammer in einem abgepumpten Ofen (Druck ist weniger als 10^{-4} mbar) dann auf Temperaturen bis 950°C gebracht wird. Bei diesem Vorgang wird die Desorptionsrate so groß, daß ein nachhaltiger Effekt daraus resultiert, so daß bei dem späteren Einsatz der Kammer weniger Gase aus dem Stahl dampfen. Insbesondere nach einer Elektropolitur, im Zuge derer sich aufgrund der Säureionen vermehrt Wasserstoff im Stahl einlagert, ist dieser Prozeß vorteilbringend, wurde jedoch aufgrund der damit verbundenen vierwöchigen Verlängerung des Liefertermins nicht durchgeführt.

Ausheizen

Um einen Abpumpvorgang zu beschleunigen, sollte der Rezipient gleichmäßig auf eine möglichst hohe Temperatur gebracht werden und bei dieser für 1 bis 5 Tage verweilen. Fällt die zulässige Höchsttemperatur für ein System gering aus ($< 100^\circ\text{C}$) und handelt es sich dabei zudem um einen komplizierten und verwinkelten Aufbau mit schlechten Leitwerten und geringer Pumpleistung, so können auch Ausheizperioden von 4 Wochen erforderlich werden (z. B. hemisphärischer Elektronenanalysator Scienta R4000). Die geeignetste Methode beim Ausheizen besteht in der Verwendung eines Zeltens oder Ofens, in welchem mit Hilfe von Umluftheizgebläsen für eine gleichmäßige

Temperatur gesorgt werden kann, denn kältere Winkel wirken wie eine Kühlfalle, in der sich vermehrt Restgaspartikel sammeln, die dann später als Quelle agierend den Gleichgewichtszustand zu schlechteren Endvakua hin verlagern.

Abbildung 2.30 zeigt im linken Diagramm den Druckverlauf vor, während und nach dem Ausheizvorgang, wobei das Experiment zuvor am Synchrotronmeßplatz aufgebaut worden ist. Innerhalb der ersten 24 Pumpstunden wurden im 10^{-7} mbar-Bereich der Detektor und andere Elemente auf ihre Funktion hin getestet, ausgiebig nach Lecks untersucht und die Heizvorrichtungen in Form von Heizschlangen, Heizmanschetten, Aluminiumfolie als Unterlage und Zeltkonstruktion, Lüfter und Thermometer installiert. Anschließend ist für die Dauer von fünf Tagen das System auf 140°C gebracht worden, wobei am dritten Tag nochmals für ein gleichförmigeres Temperaturbild gesorgt worden ist. In dieser Periode müssen alle mechanischen und elektrischen Komponenten wie Zwischenventile, Drehvorrichtungen, Heizfilamente, Kryostatenheizung etc. mindestens einmal betätigt werden, um festsitzende oder eingelagerte Partikel freisetzen zu können (degas-Funktion).

Das Ausheizen kann dann beendet werden, wenn die Partialdrücke der schweren Gase, insbesondere der Partialdruck von H_2O , keine nennenswerten Verringerungen mehr erfahren. Das ist ausschließlich mit Hilfe des Massenspektrometers festzustellen, da in diesem Temperatur- und Druckbereich Wasserstoffgas das Gesamtbild so dominiert, daß die integrierte Druckmessung mit einer Vakuummeßzelle im Gegensatz dazu keinen Aufschluß darüber zu geben vermag. Erst wenn die Temperatur an allen Stellen wieder gesenkt wird, verschwindet die Wasserstoffdominanz und die weitere Restgaszusammensetzung erlangt wesentliche Relevanz.

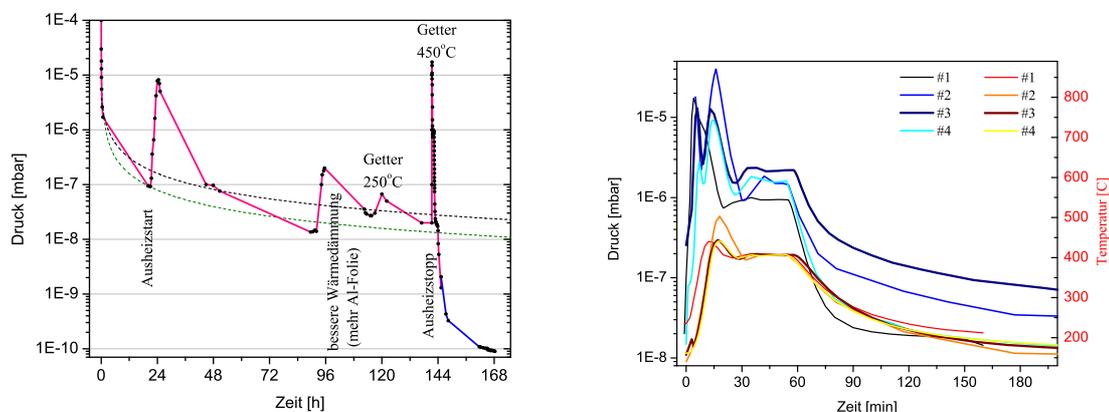


Abb. 2.30: Links: typische Pumpkurve mit Ausheizvorgang und Aktivierung der Getterpumpe. Blau dargestellt ist die Druckmessung mit der Extraktorröhre, pink die Druckmessung mit der Ionivac-Meßzelle. Rechts: Verlauf der vier ersten Aktivierungen der Getterpumpe (Einstellungen: 450°C , 7.8 Potentiometeranzeige, „self tuning“ und „thermoregulation“ eingeschaltet).

NEG-Pumpe (Non Evaporable Getter)

Zum Einsatz kam eine NEG-Pumpe, die auch als Getterpumpe bezeichnet wird und von der Ionengetterpumpe zu unterscheiden ist, vom Typ GP-500 MK5 (Firma: SAES, CF-150 Flansch), als im Zusammenhang mit dem Übergang von Hoch- auf Tieftemperatursupraleiter ein besseres Vakuum notwendig wurde. Wie bereits anhand der Gleichung 2.12 erläutert, brachte das Ergänzen des Vaku-

umsystems um die Getterpumpe eine Herabsetzung des Enddrucks um bis zu einer Größenordnung.

Die Getterpumpe besteht aus einer aufgefächerten Sammlung von kleineren Metallplättchen, die aus einem halben Kilogramm einer speziellen reaktiven Zr-V-Fe-Legierung (St 707) hergestellt sind und bindet durch eine chemische Reaktion die typischen Vertreter der Restgaszusammensetzung im Vakuum an ihrer auf Größe optimierten Oberfläche von 1.4 m^2 . Die Getterpumpe bindet keine passiven Gase (z. B. Edelgase) und kann aufgrund dessen als Filter eingesetzt werden, der die Reinheit eines Edelgasreservoirs vergrößert. An Atmosphäre bildet sich eine schützende Schicht aus Oxiden und Nitriden, die verhindert, daß das Gettermaterial vollständig durchreagiert, so daß die Pumpe damit bei Ein- und Umbauarbeiten hantierbar bleibt. Wird die Pumpe dann im Vakuum mittels Filamenten für 45 Minuten auf $400\text{--}450^\circ\text{C}$ erhitzt (Reaktivierung), so diffundieren die Oberflächenpartikel in das zur Verfügung stehende Gettervolumen, wodurch dann wieder eine saubere und reaktive Oberfläche entsteht. Abb. 2.30 zeigt im rechten Diagramm die ersten vier Aktivierungsphasen der Getterpumpe gegen Ende eines jeweiligen Ausheizvorgangs, wobei der Gesamtdruck in der Kammer (linke Ordinate und linke Legende) und die Temperatur in der Getterpumpe (rechte Ordinate und rechte Legende), gemessen mit einem eingebauten Thermoelement (thermocouple), widergespiegelt werden.

	CF-35	CF-63	CF-100	CF-150
Saugleistung H_2 [l/s]	200	600	900	1900
Saugleistung CO [l/s]	100	300	350	650

Tabelle 2.3: Vergleich der Saugleistung verschiedener Getterpumpengrößen der SAES MK5-Serie.

Wasserstoffgas kann im Gegensatz zu anderen aktiven Gasen (CO , CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O . . .) schon bei Raumtemperatur in das Gettermaterial diffundieren und dementsprechend bei Erhöhung der Getterpumpentemperatur auch wieder aus dieser heraus diffundieren bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen einer bestimmten Wasserstoffkonzentration in der Pumpe und einem entsprechenden Partialdruck außerhalb der Pumpe einstellt (Sievertsches Gesetz). Es handelt sich also um einen reversiblen Prozeß, bei dem gespeichertes Wasserstoffgas durch Abpumpen mit einer Turbopumpe bei erhöhter Temperatur der Getterpumpe aus dem System austreten kann, so daß anschließend bei Raumtemperatur das Gettermaterial wieder verstärkt aus den Stahlwänden desorbierendes Wasserstoffgas aufnehmen kann.

Abbildung 2.31 verdeutlicht den gewonnenen Vorteil im Experiment durch den zusätzlichen Einsatz der NEG-Pumpe (rechtes Bild), indem die zeitliche Veränderung der bei 5 K aufgenommenen winkelintegrierten Photoemissionsspektren von einem Bleikristall miteinander verglichen werden. Während im linken Bild schon nach 10 Minuten eine stetig wachsende Erhöhung bei $E_{kin} = 8.4 \text{ eV}$ sichtbar wird sowie insgesamt eine stärkere Signatur von gestreuten Sekundärelektronen zu beobachten ist (vgl. Abb. 1.21), zeigen die Spektren im rechten Bild diese Veränderung nicht. Sowohl CO (1π -Zustand) als auch H_2 kommen als Kandidaten der Restgasvertreter als Verursacher in Frage. Beim Auftauvorgang zeigte das Massenspektrometer eine stark ansteigende Desorptionsrate von H_2 bei etwa 11 K und von CO bei 21 K.

Ionengetterpumpe

Eine Ionengetterpumpe benötigt eine Betriebsspannung von $3\text{--}7 \text{ kV}$, mit deren Hilfe durch Elektronenbeschuß ionisiertes Restgas so beschleunigt wird, daß es im Gettermaterial Titan implantiert

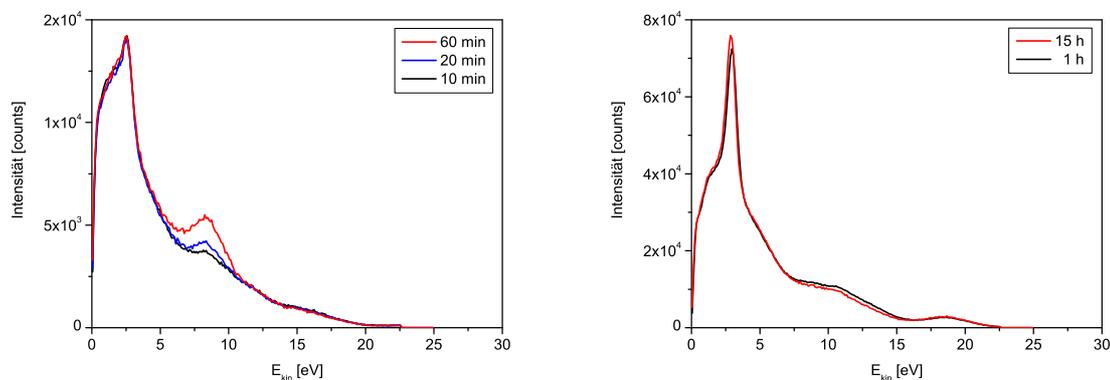


Abb. 2.31: Links: winkelintegriertes Photoenergiespektrum von Pb(111) bei 5K und $h\nu = 25\text{eV}$ (März 2008, BESSY). Bereits nach wenigen Minuten zeigt sich eine Veränderung des Spektrums, die auf Restgasadsorbate zurückzuführen ist. Rechts: winkelintegriertes Photoenergiespektrum von Pb(111) bei $h\nu = 25\text{eV}$ (November 2008, BESSY). Nach Einbau der NEG-Pumpe bleibt das Spektrum auch nach 15 Stunden Meßzeit bei 5K weitestgehend unverändert.

wird (Physisorption). Dabei erneuert sich kontinuierlich die Oberfläche, so daß Restgas auch chemisch wie bei der NEG-Pumpe gebunden werden kann und freigesetzte Elektronen ihrerseits wieder zur Ionisation von Restgaspartikeln beitragen können. Daher ist es wichtig, die Ionengetterpumpe tendenziell eher zu Beginn eines Ausheizvorgangs wenigstens für einen kurzen Zeitraum einzuschalten, da ansonsten an ihrer Oberfläche ein unnötiges und großes Reservoir an schwach gebundenen Partikeln verweilt. Die Effizienz einer Ionengetterpumpe wird üblicherweise dadurch gesteigert, daß ein starkes Magnetfeld (1000 Gauß) die zum Elektronenbeschuß erzeugten Ladungsträger auf Spiralbahnen zwingt, wodurch ein vergrößertes Wechselwirkungsvolumen zustande kommt. Gerade aber diese beiden Eigenschaften: freie Elektronen und starke Magnetfelder, sind naturgemäß denkbar ungünstig bei der Flugzeitspektroskopie von einzelnen Photoelektronen mit Hilfe von elektrostatischen Feldern. In den vorliegenden Fällen sind daher zur Reduzierung freier Elektronen während

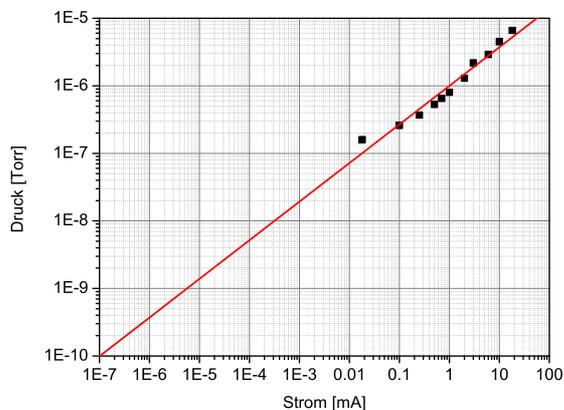


Abb. 2.32: Zusammenhang zwischen Vakuumdruck und Ionenpumpstrom. Der Pumpstrom kann als Vakuummeßzelle benutzt werden, oder auch als auslösendes Element eines Sicherheitssystems (interlock), welches bei einem plötzlichen und unvorhergesehenen Druckanstieg das Durchgangsventil zum Strahlrohr elektropneumatisch schließen läßt.

den Messungen die Ionengetterpumpen mit Gesamtsaugleistungen im Bereich 600 l/s je nach Anordnung und abhängig von der mit den Helmholtzspulen angelegten Magnetfeldstärke zum Teil mit Ventilen abgeschottet worden. Die unvermeidbaren Magnetfeldverzerrungen führen allerdings unweigerlich zu größeren und unkontrollierbaren Meßfehlern. Ionengetterpumpen neueren Baujahrs weisen allerdings deutlich geringere magnetische Streufelder auf und können bei hinreichender Entfernung zum Detektor auch problemlos eingesetzt werden. Bei der Verwendung von Argonbeschuß zur Probenpräparation sollten Ionengetterpumpen möglichst wenig in Kontakt mit größeren Mengen dieses Edelgases kommen, da es einen periodisch wiederkehrenden, selbstverstärkenden Prozeß gibt, bei dem Argon zeitweise aus der Pumpe austreten kann (Ar-Instabilität).

Der Getterpumpenstromfluß ist proportional zum Operationsdruck in der Kammer und kann daher auch zur Druckbestimmung eingesetzt werden. Abbildung 2.32 zeigt diese Abhängigkeit in doppellogarithmischer Darstellung, wobei hier eine eigene Kalibration während des Ausheizens vorgenommen wurde. Entsprechende Diagramme finden sich in den Gebrauchsanleitungen der Pumpen und sind abhängig von der Saugleistung. Typischer Stromfluß im Enddruckbereich waren $0.7 \mu\text{A}$.

Titan-Sublimationspumpe mit Cryopanel

Die Titan-Sublimationspumpe (TSP) beruht auf dem selben Wirkungsprinzip wie die NEG-Pumpe (Non Evaporable Getter), abgesehen davon, daß das Gettermaterial Titan hier aufgedampft wird. Dazu sind drei Filamente (85Ti-15Mo) auf einer elektrischen Durchführung im Vakuum plaziert und können mit bis zu 50 A Heizstrom einzeln angesteuert werden. Bei vollen 50 A beträgt die Sublimationsrate 0.1 g/h und erschöpft das Titanreservoir eines Filaments nach vollen 12 Stunden. Im Enddruckbereich genügt allerdings eine dreiminütige Heizphase im 6–24 Stundenzyklus. Bei 30 A Heizstrom wird kein Titan verdampft und die Pumpe kann während des Ausheizens kontinuierlich als zusätzliche Wärmequelle benutzt werden.

Damit das Titan nicht unkontrolliert aufgedampft wird, im schlimmsten Fall auf empfindliche Oberflächen oder isolierende Elemente in der Kammer, befindet sich der Titanverdampfer in einer kühlbaren zylinderförmigen Stahlmantelung, dem Cryopanel. Durch eine versetzte Öffnung an der Oberseite des Cryopanel können Restgasteilchen auf Umwegen in das Innere gelangen, verdampftes Titan bleibt jedoch nur auf der direkt von innen erreichbaren kalten Oberfläche von 0.08 m^2 Größe zurück und kann nicht nach außen dringen. Zur Kühlung steht ein 1.8 l fassendes Vo-

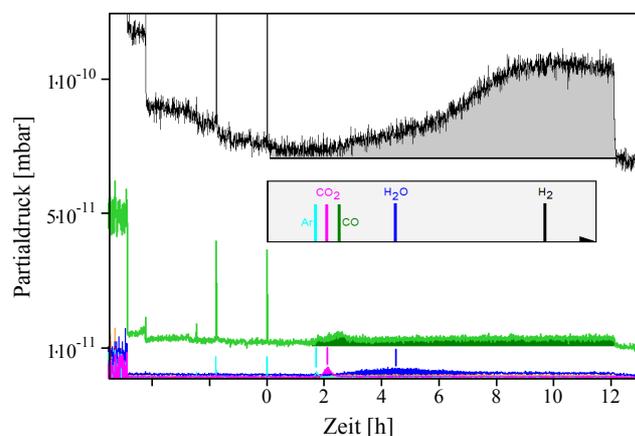


Abb. 2.33: Partialdrücke verschiedener Gase beim Testen des Cryopanel, aufgenommen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer. 95 min nach Befüllen der Kryotasse mit flüssigem Stickstoff beginnt durch die langsam sinkende Temperatur zunächst Argon von der Oberfläche zu verdampfen – wenig später folgen Druckanstiege beim CO₂, CO und H₂O. Der Verlauf des Wasserstoffpartialdrucks zeigt eine viel längere Temperaturabhängigkeit. Auch hier ist zu beobachten, daß nach erneuter Befüllung (nach einer zwölfstündigen Aufwärmphase) die Partialdrücke schnell wieder ihren Wert von vor der Aufwärmphase erreichen.

lumen zur Verfügung, durch welches entweder Wasser kontinuierlich geleitet oder periodisch dieses mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann.

Abbildung 2.33 zeigt die zeitliche Entwicklung der Restgashauptbestandteile, wobei das Cryopanel am Zeitpunkt Null nochmals mit flüssigem Stickstoff befüllt wurde und eine einminütige Verdampfungsphase der TSP erfolgte. Aufgrund des sinkenden oder verschwindenden Flüssigkeitspegels, bzw. der daraus resultierenden Temperaturerhöhung, sind 95 Minuten später die ersten Anzeichen einer Vakuumverschlechterung durch die Desorption von Argon-Atomen zu beobachten. Darauf folgen Desorptionen von CO_2 , und mit kleinerer Temperaturabhängigkeit auch von CO und H_2O . Der Partialdruck von Wasserstoffgas ändert sich auf einer Zeitskala von 10 Stunden und spiegelt am direktesten die kleiner werdende Saugleistung wider. Wird diese durch eine Neubefüllung des Cryopanel voll reaktiviert (hier nach 12 Stunden), so stellt sich praktisch sofort der entsprechende Enddruck ein, ohne einen Einfluß der verlorenen Pumpzeit. Während sich bei diesem Laborversuch eine Befüllungsperiode von 90 Minuten als völlig ausreichend darstellt, zeigte sich bei den Versuchen am Synchrotron bereits nach 25 Minuten ein deutlicher Druckanstieg. Diese Verkürzung des Befüllungsintervalls hängt wahrscheinlich mit der Verwendung von Argon als Sputtergas zusammen, welches sich dann in deutlich größeren Mengen am Cryopanel ansammeln kann. Wird der rechte Befüllungszeitpunkt während einer Messung bei Temperaturen um 10 K verpaßt, lagert sich unmittelbar das dann desorbierende Gas auf der kälteren Probenoberfläche an, so daß eine Meßunterbrechung mit erneuter Probenpräparation folgen muß.

Kryopumpe

Kryopumpen binden Gase durch Kondensation an kalten Oberflächen oder durch Sorption an gekühlten Festkörpern. Jede Oberfläche, die kälter als 120 K ist, stellt definitionsgemäß bereits eine Kryopumpe dar, womit bereits zwei Vertreter beschrieben wären: das Cryopanel und der Kaltkopf des Kryostaten, an welchem sich die gekühlte Probe befindet. Als dritter Vertreter kam ein kompressorbetriebener Kaltkopf mit Aktivkohlefilter der Firma Leybold-Heraeus zum Einsatz, welcher über den geschlossenen Heliumkreislauf Temperaturen kleiner als 20 K erreicht. Restgase werden physikalisch an der Aktivkohle reversibel gebunden, wobei die dabei freiwerdende Adsorptionswärme von der Pumpe abgeführt wird. Mit zunehmenden Bedeckungsgrad treffen Restgase auf arteigene Teilchen an den Oberflächen und die Kryosorption geht in die Kryokondensation über, bei der durch einen Aggregatzustandswechsel Restgase fest gebunden bleiben (Ausfrieren durch Abführen der Sublimationswärme).

Abbildung 2.34 zeigt den Dampfdruck verschiedener Gase abhängig von der Umgebungstemperatur. Je kälter die Umgebung wird, desto weiter verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung gebundenem Zustand. Wasserdampf hat bereits bei 80 K einen Gleichgewichtsdampfdruck von weniger als 10^{-10} mbar und kann bei solchen Temperaturen effizient gepumpt werden. Um zu verhindern, daß sich auch an den kältesten Stellen in der Pumpe Eis bildet, versperren spezielle Blenden mit Temperaturen zwischen 60–80 K zunächst den direkten Weg in das Pumpeninnere. Gase wie N_2 , O_2 und Argon können von der Blende aus mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit auf die nächste Stufe hinter der Blende treffen, an deren Oberflächen von 10–20 K diese wiederum haften bleiben. Zuletzt können Vertreter wie H_2 , He und Ne über Umwege auch hinter diese Fläche gelangen, wo der Aktivkohlepumpenkern solche Gase nicht über Kondensation (vgl. mit Dampfdruckkurven), sondern über die Adsorption binden kann.

Wie alle anderen vorgestellten Pumpentypen, mit Ausnahme der Turbomolekularpumpe, werden auch hier die gepumpten Gase nicht aus dem System entfernt, weshalb es sich empfiehlt,

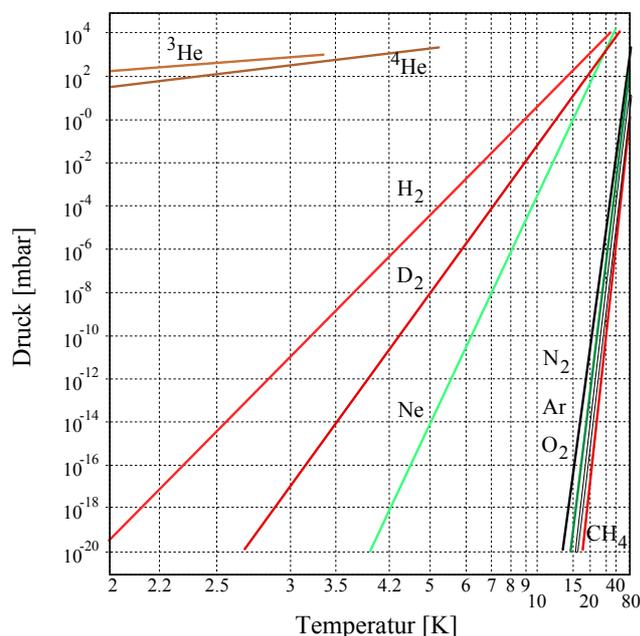


Abb. 2.34: Doppellogarithmisch aufgetragene Dampfdruckkurven von siedenden Gasen bei tiefen Temperaturen (im Bereich niedriger Drücke extrapoliert). Entnommen aus der Anleitung einer Leybold-Heraus-Kryopumpe.

diese Pumpentypen erst in einem möglichst niedrigen Druckbereich einzuschalten, beispielsweise nach einer kurzen Ausheizphase, wobei die empfindlichen Pumpenteile des mechanischen Expansionskolbens in der Kryopumpe nicht wärmer als 70°C werden sollten. Abbildung 2.35 zeigt die Restgaszusammensetzung bei Ausheiztemperaturen des Systems. Neben großen Mengen an H_2O treten auch gruppenweise Fragmente von langkettigen Kohlenwasserstoffen auf (hydrocarbons), die typischerweise von Ölen mit atomaren Massen von einigen hundert amu (atomic mass unit, atomare Masseneinheit) stammen – Fragmentindikator für Drehschieberpumpenöl 57 amu, Turbopumpenöl 42 amu.

Die bereits gezeigte und beschriebene IKF-Vakuumkammer (Abbildung 2.27) kam in den verschiedensten Ausbauvarianten insgesamt sechsmal zum Einsatz, darunter beispielsweise mit senkrecht und waagrecht montiertem Kaltkopf, was insbesondere für das Anbringen des Manipulators eine Herausforderung bedeutete. Außerdem waren z.T. verschiedene Vakuumpumpen im Einsatz (siehe auch Tabelle 2.4), einmal eine Probenpräparationskammer als Eigenbau unterhalb der Kammer und ein weiteres Mal seitlich die Präparationskammer und Schleuse eines Kollaborationspartners (AG Claessen, Uni Würzburg). Im folgenden seien noch kurz die wesentlichen Elemente der anderen Systeme dargestellt.

VSW-Kammer

Bei dieser Vakuumkammer beträgt die Mindestlänge des Spektrometers 25 cm, um vom Fokus in der Kammermitte zu einer ausreichend großen Region, die den Detektor zu fassen vermag, zu gelangen (im Bild 2.36 der zylindrischer Anbau hinten links). Die große Mindestlänge des Spektrometers macht bei dieser Kammer das Messen mit einem überlagerten homogenen Magnetfeld, hervorgerufen durch die beiden Spulen, praktisch erforderlich. Außerdem befindet sich in der unteren Flanschebene ein kleiner, theta- und phi-winkelbeweglicher, hemisphärischer Elektronenanalysator der Firma VSW, der eine zusätzliche Untersuchung einer Probe erlaubt hätte, falls eine zweite Lichtquelle

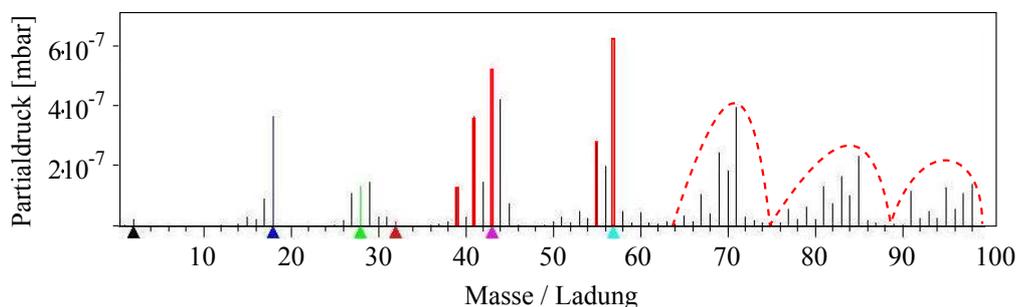


Abb. 2.35: Restgaszusammensetzung bei 150 °C Kammeraußentemperatur (Kaltkopf 120 °C, Kryopumpe 60 °C) während des Ausheizens. Die rot markierten Werte bzw. Wertebereiche weisen auf eine Kontamination durch Pumpenöl hin, die durch die zuvor an anderen Vakuumkammern verwendete Kryopumpe, insbesondere durch den dortigen Einsatz von Drehschiebervorpumpen, hervorgerufen wurde.

vorhanden gewesen wäre. Gepumpt wird die Kammer über eine 260 l/s Turbopumpe, die über ein Durchgangsventil abgeschottet werden kann, sowie über zwei Ionengetterpumpen mit jeweils 300 l/s und eine TSP, die über ein $10''$ -Vierfachkreuz (CF-200) hinter einem Durchgangsventil mit der Kammer verbunden sind. Ionengetterpumpen und Kammer sind separat und erdbebensicher auf einem rollbaren Stahlgestell (magnetisierbar) befestigt. Der große Flansch am Boden der Kammer ist ohne Schneidkante ausgestattet und wurde mit einem hochreinen Aluminiumdraht abgedichtet. Der Manipulator (Omniax MX) ist ausgelegt für den Druckbereich bis 10^{-11} mbar, ausheizbar bis 230 °C; er weist eine XY-Beweglichkeit von ± 12.5 mm auf, einen Hub von 200 mm und wiegt etwa 42 kg. Über Mikrometerschrauben, deren Gewindegänge beim Ausheizen nicht heiß werden sollten (Demontage ist ratsam), kann jede Position innerhalb der Grenzen auf $10 \mu\text{m}$ genau eingestellt werden. Der Manipulator wird auf einer teflongelagerten, drehbaren Durchführung befestigt, deren Leckrate mit zwei separaten Pumpstufen sehr klein gehalten werden kann.

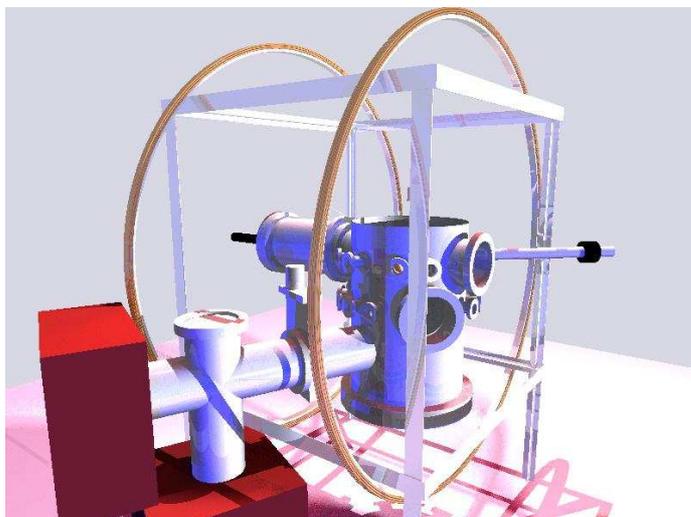


Abb. 2.36: Modell der VSW-Vakuumkammer. Nicht gezeigt ist u. a. der Manipulator auf der Kammer und das Stahlgestell unter der Kammer.

6way-Kammer

Diese einfache Vakuumkammer in Form eines CF-150-Sechsfachkreuzes sitzt oberhalb eines verschließbaren, großen, runden Ionenpumpstandes, in welchem acht sternförmig angebrachte Ionengetterpumpen sowie eine Titansublimationspumpe für ausreichend Saugleistung sorgen. Die Mindestlänge des Spektrometers beträgt hier 17 cm, so daß ebenfalls ein Magnetfeld zum Einsatz kommen sollte. Der sehr spitze Einfallswinkel des Synchrotronstrahls von $9^\circ - 14^\circ$ zur Probenebene (80° zur Normalen) ist später durch einen zusätzlich angeschweißten CF-16-Flansch auf 34° (56° zur Normalen) vergrößert worden, wodurch sich die Fokusbreite auf der Probe von 3–4 mm auf nur noch 1 mm verschmälert (ideal wären 0.1 mm oder weniger).

Der Ionengetterpumpstand befindet sich innerhalb eines magnetisierbaren Stahltisches, welcher gleichzeitig mit Heizdrähten, Temperatursteuerung und Fiberglasmatten als Ofen für einen Ausheizprozeß dienen kann. Oberhalb der Tischebene ragt das Sechsfachkreuz heraus, an welchem alle weiteren Systeme angebracht werden können. In der Tabelle 2.4 sind verschiedene Aspekte der verwendeten Systeme gegenübergestellt.

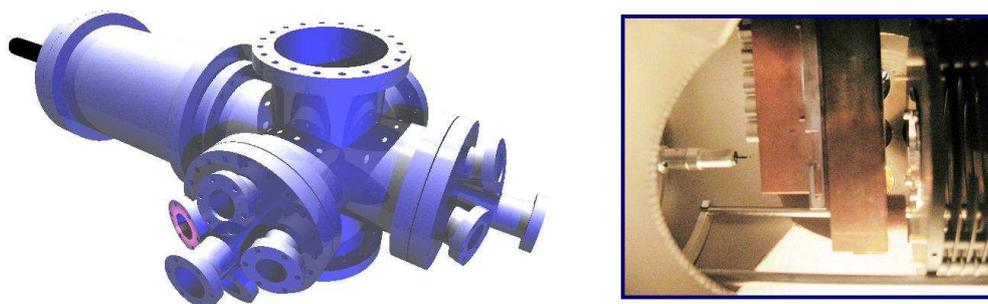


Abb. 2.37: Links: Modell der 6way-Vakuumkammer, bestehend aus einem 8"-Sechsfachkreuz (CF-150). Nicht gezeigt ist u. a. der Ionengetterpumpstand unterhalb des Kreuzes, der Manipulator oberhalb und die Transferstange rechts. Rückseitig befindet sich ein 8"-Sichtflansch. Rechts: Fotografie durch den hinteren Sichtflansch. Zu erkennen sind rechts die ersten drei Spektrometerplatten und die auf den Schienen laufende, geerdete Frontplatte – allesamt mit Graphit besprüht. In der Mitte befindet sich der Kaltkopf (Kupfer), an welchem über eine Edelstahlhalterung das Probenmagazin (Kupfer), bestückt mit fünf Probenhaltern (Aluminium) hängt. Ein weiterer Gewindebolzenprobenhalter mit frischer Probe – erkennbar am aufgeklebten Pin (cleaving pin), der ebenfalls mit Graphit besprüht ist, befindet sich links auf dem Transferarm. Die Probenmeßposition befindet sich am Kaltkopf ganz unten am rechten Fortsatz.

UHV-Kammer Meßort	VSW ALS	6-WAY SRC	IKF DESY	IKF BESSY
Vorpumpe	Drehschieber	Drehschieber	Scroll	Membran, TPU 70
Turbopumpe [l/s]	Pf TMU 260	Pf TMU 260	Ly TW 700	Pf TMU 520 C
weitere Pumpen	Ionengetter TSP	Ionengetter TSP	Kryopumpe – –	Cryopanel TSP NEG (ab 2008)
Kryostat	Kompressor	Kompressor	Durchfluß	Durchfluß
Manipulator [mm]	XY 24, Z 200	XY 24, Z 200	XY 24, Z 85	XY 24, Z 85
Drehbar	ja	ja / nein	nein	ja (ab Nov 07)
RGA	Ametek	Ametek	Leybold	mks
Vakuummesszelle	Gr.-Ph. 307	Gr.-Ph. 307	IoniVac Extraktor	IoniVac Extraktor
LEED	–	–	–	2008
Probenhalter	Al-Gewinde	Al-Gewinde	Al-Gewinde	Al-Gewinde 07 Cu-Schublade 07 Pb fest auf Cu 08 Cu-Keil schraubbar 09
Spektrometer:				
Länge [cm]	25.8	18.7 17,6	4.78	4.78
Gitteranzahl	1	0 1	1	1; 2 (ab 2008)
beweglich	ja	ja	nein	nein
Einfallswinkel	45°	80° 56°	70°	70°
Fokusbreite [mm]	0.6	3.5 1	0.6	1.2

Tabelle 2.4: Vergleich der Systemausstattung der verwendeten Aufbauten. Die Einfallswinkel sind zur Normalen angegeben.

2.12 Weitere Analysemethoden

Die gemessenen Silberschichten sind durch Verdampfen von Silber mit Hilfe eines Wolfram-Drahtes hergestellt worden, wobei Siliziumwafer als Trägermaterial dienen. Das geschah beispielsweise während der Experimentierphase mit der Cu-Schublade 2007 (vgl. Tabelle 2.4) als transferierbarem Probenhalter in einer extra entwickelten Sputter- und Verdampfer-Präparationskammer. Nach der Durchführung der Photoemissionsexperimente ist die dünne Silberschicht mit weiteren Verfahren analysiert worden.

Zuerst ist eine Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (**X-ray Photoelectron Spectroscopy**, XPS) in den Laboren des Würzburger Kollaborationsteams durchgeführt worden. Mit einer Anregungsenergie von 1486 eV (Al-Röntgenröhre) und einer standardisierten Analyse-Software kann die Elementenzusammensetzung der Oberfläche ermittelt werden, wobei das Verfahren eine zuverlässige Unterscheidung von chemischen Bindungs- und Oxidationszuständen erlaubt. Abbildung 2.38 zeigt das gemessene Spektrum, welches, abgesehen von den zwischenzeitlichen Wechselwirkungen an Atmosphäre, auf keine zusätzlichen, also vorangegangenen Verunreinigungen schließen läßt. Es ist somit zuvor Silber gemessen worden.

Um die Schichtdicke des dünnen Silberfilms zu bestimmen, ist anschließend auf die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (**Rutherford Backscattering Spectrometry**, RBS) im Institut für Kernphysik zurückgegriffen worden, wobei hochenergetische He-Ionen (etwa 2.5 MeV) auf die Probe

geschossen wurden. Durch die Analyse des Winkels und der Energie von elastisch rückgestreuten Ionen kann auf die Masse und Tiefe der in der Probe befindlichen Atome geschlossen werden. Dabei ergab sich eine variable Schichtdicke bis maximal 50 nm (Abb. 2.39). Die Betrachtung der Probe unter dem Elektronenmikroskop (Physikalisches Institut, Universität Frankfurt) konnte die Vermutung bestätigen, daß bei dem schnellen Bedampfungsvorgang eine starke Tröpfchenbildung (Cluster) zu einer hohen mikroskopischen Oberflächenrauigkeit führte.

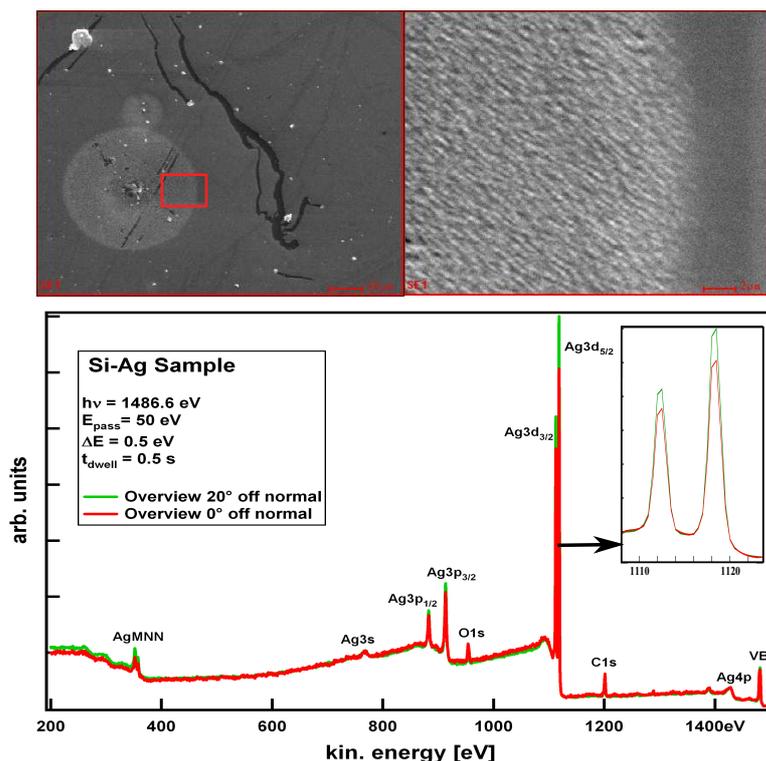


Abb. 2.38: Oberes Bild: Elektronenmikroskopaufnahme des dünnen Silberfilms (bei 1 KeV). Das rechte Bild (Ausschnittsbreite $22 \mu\text{m}$) entspricht dem vergrößert dargestellten, rot markierten Bereich des linken Bildes (Ausschnittsbreite $220 \mu\text{m}$). Schwarz erscheint das durch Kratzer sichtbare Substrat (Si) unter dem grauen Silberfilm, weiß kann Fremdpartikeln zugeordnet werden. Auf dem Silberfilm sind außerdem runde Flecken (hellgrau) sichtbar. Darunter: XPS-Aufnahme des dünnen Silberfilms.

Zur Qualitätskontrolle der Oberflächenglätte von Einkristallen kann das standardisierte LEED-Verfahren (**L**ow-**E**nergy **E**lectron **D**iffraction) benutzt werden. Damit ist ebenfalls in Würzburg der gemessene Bleikristall abwechselnd präpariert und überprüft worden, wobei die Präparation durch 1 keV Ar-Ionenbeschuß ($15 \mu\text{A}$, 30 min) und anschließendem Ausheilen bei etwa 140°C (2 h) erfolgte. Nachdem eine hinreichend gute Oberflächenqualität sichergestellt war (siehe Abbildung 2.40, rechtes Bild), konnte der Kristall bei den am Synchrotron durchgeführten Versuchen zur Verfügung stehen, ohne dabei erneut auf das LEED-Verfahren zurückgreifen zu müssen – vielmehr löst dort die eigentliche Photoemission und die Betrachtung der Fermi-Fläche das LEED-Prüfverfahren ab. Für die Hochtemperatursupraleiter ist mit dem Laue-Verfahren, also durch die Beugung von weißen (nicht monochromatischen) Röntgenstrahlen, die Ausrichtung und Einkristallgüte der Proben teilweise bestimmt und überprüft worden, was in Abbildung 2.40 zu erkennen ist.

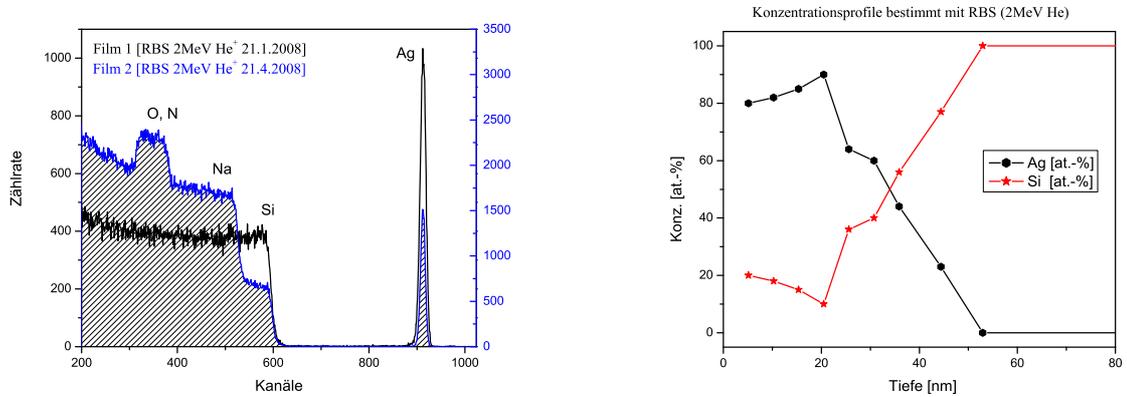


Abb. 2.39: Bestimmung der Ag-Schichtdicke mit Rutherford-Backscattering-Spektrometry (mit He^+ -Ionen von dem Van-De-Graaff-Beschleuniger am IKF).

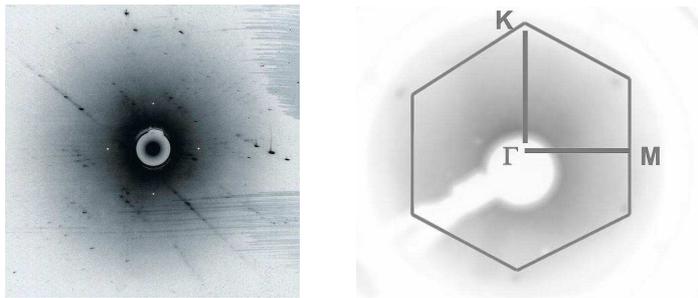


Abb. 2.40: Linkes Bild: Laue-Aufnahme einer Bi-2212-Probe (dargestellt in invertierten Graustufen). Rechtes Bild: schwach erkennbares LEED-Muster der Pb(111)-Probe in invertierten Farben dargestellt. Darin markiert sind die hexagonale Struktur des reziproken Gitters und die Hochsymmetriepunkte der Oberflächen-Brillouin-Zone.

Kapitel 3

Datenanalyse

Bei der Durchführung eines Experiments mit der beschriebenen Methodik entstehen etwa alle 10 bis 15 Minuten 1 GB an Datenpaketen, deren schnelle Abspeicherung eine entsprechende Festplatte erfordert. Dank der stetigen industriellen Entwicklungsarbeit ist der Preis pro Gigabyte in den letzten 30 Jahren fast linear um sieben Größenordnungen gefallen. Während er zu Beginn der Messungen (2005) noch bei etwa 1\$/GB lag, ist derzeit ein um eine Größenordnung niedrigerer Preis von 0.1\$/GB zu beobachten. Zwar fallen mit dieser Spannweite die Speicherplatzkosten, bezogen auf die Gesamtkosten des Experiments, nur wenig ins Gewicht, klar wird jedoch, daß erst die schnelle Entwicklung der Computer- und Halbleiterindustrie Experimente dieser Art ermöglicht haben, denn vor 15 Jahren hätte der Kostenschwerpunkt noch deutlich auf der Speicherplatzseite gelegen, die Prozessor- und Datentransfargeschwindigkeiten einmal außer acht gelassen.

So wie Millionen von Ereignissen und Pulsen zunächst der Reihe nach im Listmode-Verfahren (als listmode file: lmf) auf die Festplatte geschrieben werden, können sie im Anschluß daran jederzeit wieder ausgelesen werden und stehen so der systematischen Auswertung zur Verfügung. Auf diese Weise können zum Teil experimentelle Schwierigkeiten, wie das aufwendige Unterdrücken von diversen Untergrundsignalen beispielsweise, von der Lösung vor Ort auf die Analyse des späteren virtuellen Experiments verschoben werden.

3.1 Flugzeiten

Zur Flugzeitbestimmung gemessener Teilchen wird zunächst der relative Auftreffzeitpunkt mit Hilfe des MCP-Signals ausgelesen. Dieser wird dann mit der zusätzlichen Information über den relativen Entstehungszeitpunkt zur Gewinnung der absoluten Flugzeit in Beziehung gesetzt. Das Auflösungsvermögen ist daher zum einen aus der Genauigkeit der MCP-Signalinterpretation und zum anderen aus dem zeitlichen Einschränkungsvermögen des physikalischen Ereignisbeginns gegeben, was hier in erster Linie der Beleuchtungsdauer des gepulsten Synchrotronlichts entspricht. Im Falle eines Ereignisses, d. h. wenn eine durch die Microchannel Plates ausgelöste Elektronenlawine die Datenerfassung startet, muß lediglich der Zeitpunkt des möglichst kurzen dazugehörigen Lichtpulses gefunden werden. Dieser wird durch die Zeitmarkierung (bunch marker) relativ zu jedem Ereignis gemessen und kann durch einmaliges Bestimmen des durch die Elektronik gegebenen konstanten Zeitversatzkorrekturwerts (offset) absolut bestimmt werden. Ein auf diese Weise entstehendes Flugzeitspektrum ist in Abbildung 3.1 mit linearer (schwarz) und logarithmischer (blau) Achsenskalierung oben gezeigt. Gemessen wurde für etwa 90 min (5590 s) eine dünne Silberprobe bei

$h\nu = 12.4\text{ eV}$ Anregungsenergie, wobei etwa 10^7 rekonstruierbare Ereignisse aufgenommen worden und in den Spektren dargestellt sind. Das ergibt eine durchschnittliche Ereignisrate von 1.79 kHz , die in den Spektren zum Teil erkennbaren Untergrund beinhalten (hier 14%).

Im gewählten Flugzeitspektrum, beginnend bei -9 ns , ist zunächst ein sehr schwacher Untergrund erkennbar, der auch als Dunkelrate (dark counts) bezeichnet wird und den eingeschalteten Detektor auch ohne Lichtquelle unvermeidbar begleitet. In diesem Fall liegt die Dunkelrate bei etwa 20 Hz und findet ihren Ursprung in realen Teilchennachweisen durch kosmische Strahlung beispielsweise. Denkbar ist aber auch ein Beitrag durch rückwärtig ausgelöste MCP-Lawinen, verursacht durch Spannungsschwankungen der angeschlossenen Elektronik. Löst ein Dunkelratenereignis die Datenaufnahme aus, so landet dieses Ereignis bei einer beliebigen Flugzeit in der Zeitspanne zwischen zwei Lichtpulsen (hier zwischen 0 ns und 800 ns) und verteilt sich auf diese Weise im gezeigten Beispiel gleichmäßig auf 8000 Kanäle (bins). Das ergibt dann eine Anzahl von ungefähr zehn Ereignissen pro Kanal (0.1 ns) bei 5590 s Aufnahmezeit und einer Meßzeitabdeckung (real time) von 75% , aufgrund der elektronischen Totzeit (dead time) des Transientenrekorders, der bei dem Einsatz unter solchen Bedingungen ($2\text{--}3\text{ kHz}$ Ereignisrate vom Detektor) etwa ein Viertel der Zeit zur Datenübertragung zum Computer benötigt, in der keine weiteren Teilchennachweise aufgezeichnet werden können.

Zwischen 0 ns und 5 ns Flugzeit tauchen mit einem Anteil von 0.75% der rekonstruierten Ereignisse solche auf, die im Zusammenhang mit Streulicht stehen. Das zeugt zwar zunächst einmal von verbesserungsfähiger Strahlführung, ermöglicht aber gleichzeitig eine einfache Bestimmung des

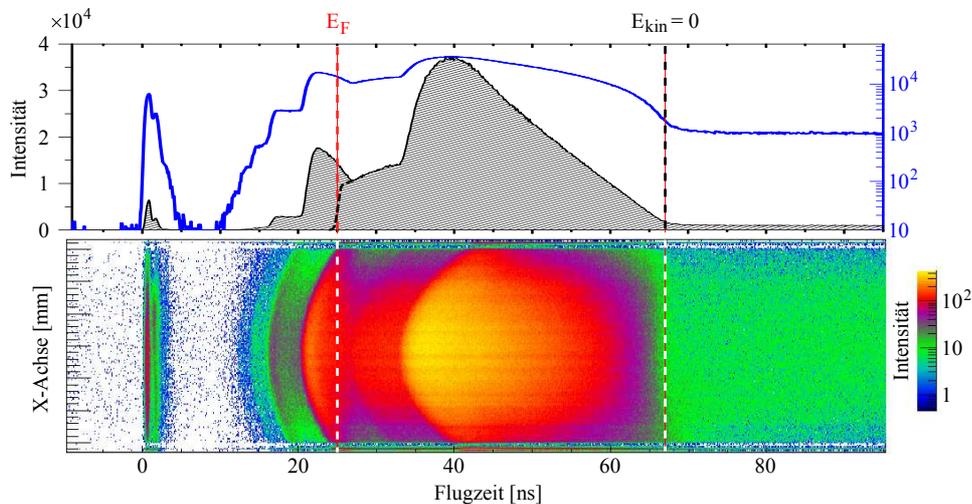


Abb. 3.1: Flugzeitspektren einer Ag-Probe in Form einer dünnen, auf einem Si-Wafer aufgedampften Schicht bei $h\nu = 12.4\text{ eV}$ ($\lambda = 100\text{ nm}$) und 6 V Absaugspannung. Oben ist die Häufigkeitsverteilung der Flugzeiten in 0.1 ns -Schritten auf der linken Ordinate linear skaliert (schraffiert) und auf die rechte Ordinate bezogen mit logarithmischer Skalierung (blaue Linie) dargestellt. Unten ist die Flugzeit gegen eine Projektion des Auftreffortes auf dem runden Detektor aufgetragen („Fisch-Spektrum“), wobei die Intensität logarithmisch farbskaliert ist. Die errechneten Flugzeiten für Elektronen an der hinzugefügten, schwarz skizzierten Fermi-Kante $E_F = 8\text{ eV} \Rightarrow 25\text{ ns}$ und für Elektronen ohne kinetische Energie $E_{kin} = 0\text{ eV} \Rightarrow 67\text{ ns}$ sind mit vertikalen Linien markiert. Die Tatsache, daß ein erhebliches Maß an schnelleren Elektronen (Flugzeiten $\leq 25\text{ ns}$) jenseits der Fermi-Kante gemessen wurde, läßt sich auf eine ungünstige Einstellung des Strahlrohrs und die damit verbundene besonders starke Erzeugung von Strahlung höherer Ordnungen zurückführen. Ereignisse bei Flugzeiten zwischen Null und fünf Nanosekunden entsprechen Streulichtphotoemissionen in unmittelbarer Detektornähe wie z. B. am Gitter oder direkt im MCP (der Streuuntergrund aus Abschnitt 4.1.3 ist durch das schwache Extraktionsfeld stark in die Länge gezogen und nur strukturlos sichtbar).

gesuchten Zeitversatzes zwischen Ankunft der elektronischen Zeitmarkierung (bunch marker) und der des eigentlichen Lichtpulses auf der Probe, so daß damit die Flugzeitspektren auf die richtige Null geschoben werden können, wie hier bereits geschehen.

Danach folgen in der Hauptsache gemessene Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten, wobei der Erwartungsbereich der Flugzeitverteilung mit einer Photonenenergie von $h\nu = 12.4 \text{ eV}$ ($\lambda = 100 \text{ nm}$) und 6 V Absaugspannung am Spektrometer von 4.86 cm Länge rechnerisch zwischen 25 ns und 67 ns liegt. Teilchennachweise, die sich vor diesem Bereich ereignen, resultieren in erster Linie aus Monochromatorstrahlungen höherer Ordnung, während Ereignisse jenseits dieses Bereichs auf unkontrollierte Elektronen zurückzuführen sind, die beispielsweise aus einer Spektrometerplatte als Sekundärelektronen von einem auftreffenden Elektron herausgelöst worden sind. Bei 100 ns fällt dann das zunächst fast konstante Level der Streuelektronen erst linear und ab 150 ns exponentiell ausklingend, mit einer Halbwertszeit von 40 ns langsam wieder auf den Normalpegel der Dunkelrate zurück.

Ist neben der gemessenen Flugzeit noch der Auftreffort eines Teilchens bekannt, kann mit der hier verwendeten Geometrie leicht die zugehörige kinetische Energie ausgerechnet werden (andere verwendete Geometrien erfordern kompliziertere Methoden). An der Probe entstandene Elektronen der Masse m_e und Ladung q werden vom homogenen elektrostatischen Feld E des Spektrometers extrahiert, indem sie entlang der Spektrometerachse gemäß

$$\vec{a} = \vec{E} \frac{q}{m_e} \quad (3.1)$$

gleichförmig beschleunigt werden. Um den Impuls \vec{p} eines detektierten Teilchens zu berechnen, können zunächst mit der Bewegungsgleichung $\vec{r}(t) = \vec{r}_0 + \vec{v}_0 t + \frac{1}{2} \vec{a} t^2$ für ein Teilchen am Ort \vec{r} und der Beziehung $\vec{p} = m\vec{v}$ alle drei Raumkomponenten unabhängig voneinander beschrieben werden, wobei senkrecht zur Spektrometerachse keine beschleunigenden Kräfte wirken, der Startort $\vec{r}_0 = (0, 0, -S)$ ist und der Detektor am Zielort $\vec{r}_{Det} = (x, y, 0)$ steht:

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

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

$$z(t) = -S + \frac{p_z}{m_e} t + \frac{q E}{2m_e} t^2. \quad (3.4)$$

Aufgelöst nach den Impulskomponenten folgt zum Zeitpunkt TOF des Auftreffens eines Teilchens auf dem Detektor

$$p_x = m_e \frac{x(\text{TOF})}{\text{TOF}} \quad (3.5)$$

$$p_y = m_e \frac{y(\text{TOF})}{\text{TOF}} \quad (3.6)$$

$$p_z = \underbrace{m_e \frac{z(\text{TOF})}{\text{TOF}}}_{= 0} + \frac{m_e S}{\text{TOF}} - \frac{q E}{2} \text{TOF}. \quad (3.7)$$

Wird zudem durch das Helmholtzspulen paar ein Primärmagnetfeld \mathbf{B} entlang der Spektromerachse erzeugt, so gelten aufgrund der Zykloidentrajektorien für die von der Beschleunigung entkoppelten Parallelimpulse die folgenden Zusammenhänge:

$$p_x = m_e \frac{bx - ay}{a^2 + b^2} \quad (3.8)$$

$$p_y = m_e \frac{-ax - by}{a^2 + b^2} \quad (3.9)$$

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

Für die kinetische Energie folgt schließlich

$$E_{kin} = \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (3.10)$$

In Abbildung 3.2 sind die auf diese Weise errechneten kinetischen Energien aller gemessenen Ereignisse zwischen 10 ns und 67 ns dargestellt. Die gekrümmten Linien im unteren Spektrum der Abbildung 3.1, in dem die Flugzeit gegen eine Richtung des zweidimensionalen Auftreffortes aufgetragen ist, und deren Krümmungsradien sich mit kleineren Flugzeiten vergrößern, werden durch die Umrechnung in Energie geradegebogen, was hier beispielsweise im Bezug auf den Azimutwinkel θ sehr deutlich wird. Der Winkel θ errechnet sich durch

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{p_z}{\vec{p}} \right). \quad (3.11)$$

Bei der Umrechnung der Rohdaten in Impulse, Winkel und Energien gehen der Ortsnullpunkt (x_0, y_0) , die Flugstrecke S und das Extraktionsfeld $E = U/S$ bzw. die angelegte Spannung U

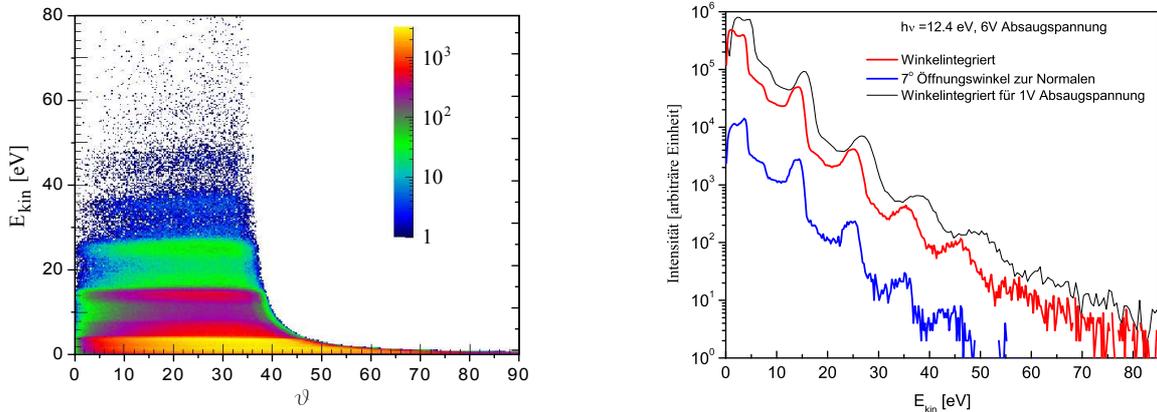


Abb. 3.2: Aus dem Flugzeitspektrum in Abb. 3.1 und dem Auftreffort errechnete Energiespektren. Links: in Abhängigkeit des Azimutwinkels θ . Rechts: für alle θ -Winkel (rot) und für θ -Winkel von Null bis sieben Grad (blau) – die dünne schwarze Linie entspricht kinetischen Energien, welche unter der falschen Annahme einer lediglich 1 V hohen Absaugspannung resultieren.

als möglichst exakt zu bestimmende Konstanten ein, die durch das Kalibrieren der Spektren in Erfahrung gebracht werden. Die Flugstrecke ist vor Beginn des Experimentes auf wenige zehntel Millimeter genau vermessen worden. Der Ortsnullpunkt wird solange verschoben, bis die Energielinien bei der Darstellung der kinetischen Energie in Abhängigkeit des ϕ -Winkels möglichst gerade verlaufen (ein Beispiel dieser Darstellungsform ist in Abbildung 5.18 zu sehen) – natürlich gilt das nicht für dispersive Kristallstrukturen. Gleiches gilt für die Energiestufen in der θ -abhängigen Darstellungsform aus Abb. 3.2, welche von der Detektorgröße (aktive Fläche) und Extraktionsspannung maßgeblich beeinflusst sind. Weiterhin kann das Absaugpotential beispielsweise durch Anpassen der Spektren an die bekannte Fermi-Energie kalibriert werden, denn der Zeitnullpunkt ist durch das Streumaximum der anregenden Strahlung ($t = 0$) hinreichend gut bekannt. Zeigt sich in diesem Zusammenhang die maximale Flugzeit ($\vec{p} = 0$) ebenfalls als scharf beobachtbar, so können darüber auch die Flugstrecke oder die Nachbeschleunigungseffekte besser angepasst werden.

Bei der Betrachtung der Energieverteilung aller gemessenen Elektronen (rote Linie in Abb. 3.2, rechts) fällt auf, daß es sich um eine äquidistante Sequenz einer etwa 10 eV breiten Struktur handelt, welche mit jeder der sechs bis acht zu beobachtenden Wiederholungen ungefähr eine Größenordnung an Intensität verliert. Die jeweils rechte Flanke der ausgeprägtesten Maxima, die von Elektronen aus dem 4d-Valenzband von Silber hervorgerufen worden sind, taucht bei kinetischen Energien von $E_{kin} = (n \cdot 12.4 \text{ eV}) - 8 \text{ eV}$ auf. Weiterhin fällt auf, daß aufgrund der konstanten Zeitauflösung diese Maxima zunehmend breiter werden, da sie ehemals quadratisch mit abnehmender Flugzeit gestaucht waren (vgl. Abb. 3.1, insbesondere die logarithmische Darstellung in Gestalt der blauen Linie). Wie schon erwähnt, findet sich die Ursache dieser vergleichsweise stark ausgeprägten Struktur in der Mischung verschiedener Photonen, deren Energien ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz entsprechen (Oktaven).

3.2 Ortsbild

Die Berechnung der Teilchenimpulse – bei den durchgeführten Experimenten sind als Teilchen ausschließlich Elektronen gemessen worden – und darauf aufbauend auch die Berechnung der Bewegungsenergie E_{kin} im vorangegangenen Abschnitt erforderte bereits die Kenntnis des individuellen Auftreffortes auf der zweidimensionalen Detektoroberfläche eines jeden Teilchens, der zusammen mit der Flugzeitmessung den dreidimensionalen Datensatz für jedes Elektron ergibt. Abbildung 3.3 zeigt ein über alle Einfelektronenereignisse integriertes Detektorbild, welches zur Berechnung der korrekten Impulse zentriert werden muß.

Die Verwendung der hexagonalen Delay-Line-Anode ermöglicht, den Auftreffort über drei verschiedene Verfahren zu ermitteln, indem jeweils zwei unterschiedliche Drahtebenen als Berechnungsgrundlage ausgewählt werden. Für jede Drahtebene $D = u, v, w$ gilt für die Positionsbestimmung $D = C_D(t_{D1} - t_{D2})$ mit dem aus der Messung und dem Wissen über die Größe der aktiven Detektoroberfläche bestimmbaren Umrechnungsfaktor C_D , welcher für die Konversion der relativen Ortsinformation im Zeitformat [ns] in eine absolute Ortsinformation im Laborsystem [mm] verantwortlich ist. Liegt beispielsweise die frei wählbare X-Achse des kartesischen Laborkoordinatensystems parallel zu den Drahtführungen der u -Drahtebene, so folgt für die drei Gleichungspaare zur Ortsbestimmung ($\tan 60^\circ = \sqrt{3}$)

$$x = \begin{cases} u \\ u \\ v + w \end{cases} \quad y = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{3}}(2w - u), & \text{für}(u, w) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(u - 2v), & \text{für}(u, v) \\ \frac{1}{\sqrt{3}}(w - v) & \text{für}(v, w). \end{cases} \quad (3.12)$$

Es stehen potentiell verschiedene Hard- und Softwarelösungen zur Benutzung der HexAnode zur Verfügung, von denen eine Gemeinsamkeit der von Dr. Czasch programmierte Resortierungsalgorithmus darstellt, dessen Implementierung in die übrige Softwarestruktur immer dann sinnvoll bis notwendig wird, wenn innerhalb kurzer Zeitabstände (≤ 150 ns) mehrere Teilchen den Detektor erreichen. Werden an mehreren Drahtenden zwei Pulse innerhalb des gültigen Zeitintervalls gemessen, so wird bei den hier durchgeführten Experimenten von einem Doppelereignis oder Zweielektronenereignis gesprochen.

Abbildung 3.4 zeigt die Detektorsignale eines typischen Zweielektronenereignisses. Anhand der roten Markierungen ist zu erkennen, daß auf der ersten Drahtebene an beiden Enden (X1 und X2 oder auch U1 und U2 genannt) jeweils nur ein Signal vom constant-fraction-Algorithmus gefunden wurde. Bestünde die ortsauflösende Anode lediglich aus zwei senkrecht zueinander stehenden Drahtebenen (Quad-Anode), so blieben zur Ortsbestimmung neben den bestenfalls vier Ankunftszeiten der vertikalen Drahtebene nur diese beiden Zeiten, von denen nicht klar wäre, ob die beiden Pulse überkreuz gelaufen sind. Das Beispiel zeigt jedoch, daß in diesem Fall die beiden anderen Drahtebenen den vollständigen Datensatz, aus welchem dann die beiden Auftrefforte berechnet werden können, zu liefern vermögen.

Bei der Betrachtung der Signalform bleibt zunächst unklar, welches der beiden Maxima des Signals eines Drahtendes zu welchem der beiden Elektronen gehört. Zur eindeutigen Klärung dieser Frage können die Zeitsummen

$$\text{Zeitsumme} = t_{D1} + t_{D2} - 2t_{MCP} \quad (3.13)$$

aller möglichen Kombinationen der Pulse betrachtet werden. Hinter dieser Methode verbirgt sich die Tatsache, daß sich die Längen der Anodendrähte und Anschlußkabel im Verlauf eines Experiments nicht ändern und genau durch die relativen Gesamtlaufzeiten zweier Pulse widerspiegelt werden. Jede Drahtebene weist aufgrund der Ineinanderschachtelung der Drahtebenen und der damit verbundenen unterschiedlichen Gesamtlänge eines Drahtes einen individuellen Wert für die

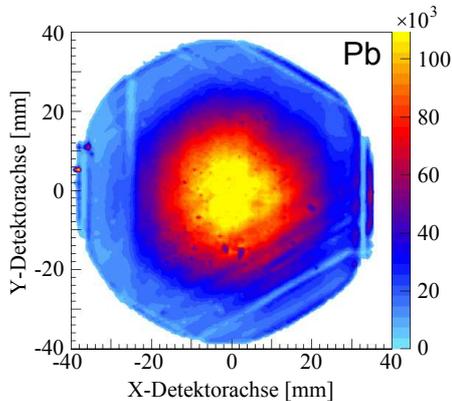


Abb. 3.3: Detektorbild der Bleiprobe bei $h\nu = 25$ eV. Um die gemessene Elektronenverteilung zu zentrieren, ist der Detektor entsprechend verschoben. Zu den Außenbereichen hin treten mehr oder weniger starke Diskretisierungen auf, an denen die Zeitsummen stark vom Mittelwert abweichen (Linien mit Winkeln von $n \cdot 60^\circ$ zueinander). Weiterhin treten lokal starke Unregelmäßigkeiten in der Nachweisefizienz auf, die in Form von kleinen Löchern zu beobachten sind. Ganz links ($x = -38$, $y = 10$) sind zwei Flecken mit sehr hoher Intensität (Hot-Spots) zu erkennen, die durch fehlgeleitete Elektronen im Detektorbereich verursacht werden können.

Zeitsummen der auf ihr propagierenden Pulse auf. Nachdem alle gefundenen relativen Zeiten (Nulldurchgänge) dem Resortieralgorithmus übermittelt wurden, liefert dieser als Antwort die nach Auftreffzeit sortierten Teilchenereignisse in korrekter Reihenfolge und mit berechnetem Auftreffort an das Hauptprogramm zurück. Für die möglichst exakte Ortsbestimmung werden außerdem im Resortieralgorithmus die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Berechnungsvarianten (Gl. 3.12) aufeinander kalibriert, indem zwei weitere Skalenfaktoren und ein Versatzwert von der Software ermittelt werden, die dann als Parameter für den Resortierinput übernommen werden können. Auch die Zeitsummen, Multi-Hit-Totzeiten und andere Größen müssen als detektorspezifische Parameter dem Algorithmus übergeben werden und können z. T. vorher noch diversen Korrekturverfahren unterzogen werden.

Bei den meisten Versuchen beträgt die Flugzeitbreite für photoemittierte Elektronen aus der Probe nur 14 ns, so daß für jedes echte Zweielektronenereignis die zugehörigen Pulse zusammen eintreffen, in dem Sinne, daß nicht zwei Datensätze mit jeweils sieben Pulsen entstehen, sondern ein Datensatz mit bis zu 14 Pulsen, aus welchem die Resortierung dann die richtige Reihenfolge zu ermitteln versucht. Die Pulse auf einigen oder z. T. auch auf allen Kanälen können auch ineinanderfließen (wie in Abb. 3.4 bei X1, X2 und MCP), was insbesondere für das MCP-Signal zutrifft, da bei diesem keine zusätzlichen ortsbedingten Laufzeitunterschiede auftreten können und das Signal selber bereits 14 ns Sockelbreite aufweist. Um trotzdem zwei unterschiedliche Auftreffzeiten für ein echtes Zweielektronenereignis unter den typischen Meßbedingungen zu erhalten, kann der Resortieralgorithmus aus den Anodensignalen rückwärtig den Auftreffzeitpunkt beider Ereignisse berechnen:

$$MCP = \frac{1}{2} (t_{D1} + t_{D2} - \text{Zeitsumme}) \quad (3.14)$$

und diese an das Hauptprogramm liefern, wobei dann das ursprüngliche Zeitsignal des gemeinsamen Ankunftsulses verworfen wird.

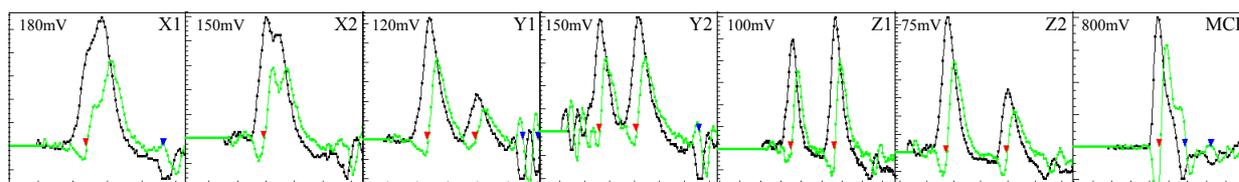


Abb. 3.4: Detektorsignale (schwarz) der sechs Drahtenden und des Microchannel Plates eines Doppelereignisses, wobei die gemessenen Spannungen durch die Ordinaten wiedergegeben sind und die relative Zeit auf den Abszissen steht (20 ns zwischen zwei Hauptmarkierungen für die Anodensignale und 10 ns für das MCP-Signal). Die Spannungsspitze – der Wert des jeweils höchsten Punktes einer Doppelpulsform – ist in den Bildern oben links angegeben. Zusätzlich zu den gemessenen Signalen sind noch die mit Hilfe eines CFD-Algorithmus berechneten gezeigt (grün) sowie die Nulldurchgänge polarisationsabhängig markiert (Dreiecke rot und blau). Die beiden Elektronentreffer haben sehr ähnliche X-Werte, und liegen daher auf selber Höhe (X-Achse ist horizontal, Y-Achse vertikal).

3.3 Falsche Doppelereignisse

Ziel ist es, möglichst genau zwischen Einfachereignissen und Zweielektronenereignissen unterscheiden zu können. Nach der Unterscheidung folgen für beide Gruppen unterschiedliche Analyseverfahren und Betrachtungen anhand diverser Spektren.

Je nachdem, wie gut ein Detektor aufgebaut und eingestellt ist und abhängig vom jeweiligen Experiment, können Mehrfachereignisse verschieden gut erkannt und rekonstruiert werden. So übt beispielsweise die Anzahl und Anordnung der Gitter unmittelbar vor den Microchannel Plates einen deutlichen Einfluß auf deren Signalform aus und die angelegten Spannungen sind maßgeblich an der Gesamtleistungsfähigkeit des Detektors beteiligt. Der trotz allem eingeschränkte Handlungs- bzw. Variationsspielraum garantiert nicht immer ein optimal funktionierendes Analysatorsystem, so daß zusätzliche Maßnahmen beim Filtern eines Datensatzes ergriffen werden müssen, denn obgleich es sich bei den Experimenten um Einzelteilchennachweise handelt, bedeutet dies keineswegs, daß die Untersuchungsmethode untergrundfrei arbeitet – an dieser Stelle ist der intrinsische Untergrund gemeint, welcher mit der Dateninterpretation zusammenhängt, und nicht etwa solcher, der durch Strahlung höherer Ordnung oder Zweiphotonenprozesse verursacht wird.

Ein wichtiger Parameter, mit dessen Hilfe diverse Software-Filter programmiert werden können, die letztlich der Entscheidungsfindung dienen, ob es sich bei einem bestimmten Teilchennachweis um ein Zweielektronenereignis handelt oder nicht, ist die Rekonstruktionsmethode, mit welcher der Resortierungsalgorithmus das Ereignis rekonstruiert hat. Der Parameter gibt im Wesentlichen an, auf wieviele Signale als Berechnungsgrundlage zurückgegriffen werden konnte. Bei der Entscheidung werden in erster Linie die Anodensignale zur Auswertung herangezogen, da beide Treffer praktisch gleichzeitig stattfinden und das MCP-Signal meistens nur eine Zeitinformation beisteuert. Die nachfolgenden Tabellen liefern den Zusammenhang zwischen der Rekonstruktionsmethode RM und der Anzahl an detektierten Anodensignalen, aufgeschlüsselt nach den drei Drahtebenen X, Y und Z (bzw. U, V, W), von denen die Z-Ebene ganz außen liegt und daher im Mittel etwas höhere Signale liefert als die weiter innen liegenden Ebenen – durch das Anlegen verschieden hoher Spannungen auf den unterschiedlichen Ebenen ist dieser Effekt weitestgehend unterdrückt worden.

RM	mit MCP	RM	ohne MCP	RM	mit MCP	RM	ohne MCP
0	2+2+2	7	2+2+2	14	2+1+1	17*	2+1+1
1	0+2+2	8	0+2+2		1+2+1		1+2+1
2	2+0+2	9	2+0+2		1+1+2	18*	1+1+1
3	2+2+0	10	2+2+0	15*	2+1+0	19*	2+1+0
4	1+2+2	11	1+2+2		2+0+1		2+0+1
5	2+1+2	12	2+1+2		1+2+0		1+2+0
6	2+2+1	13	2+2+1		1+0+2		1+0+2
					0+2+1		0+2+1
					0+1+2		0+2+1
				16*	1+1+1		0+1+2

* riskante Rekonstruktionsmethoden (RM), Methodenschlüssel ist u. a. auch beschrieben in [RoentDek]

Werden zum Beispiel die ersten beiden Tabellen zusammen betrachtet, so entstehen 196 Kombinationsmöglichkeiten für zwei rekonstruierte Elektronen, bei denen mindestens auf zwei Drahtebenen der vollständige Datensatz vorhanden war. Das Beispiel aus Abbildung 3.4 liefert jeweils die vier

vollständigen Signale auf der Y- und Z-Ebene, jedoch nur zwei auf der X-Ebene und nur ein MCP-Signal. Ohne die Information über die genauen Zeitsummen und den Vergleich mit den rückwärts errechneten Auftreffzeiten wird nicht ersichtlich, ob die vermischten Signale auf der X-Ebene und im MCP-Signal entweder ganz verworfen wurden ($RM(e1) = 8$ und $RM(e2) = 8$), vollständig dem ersten Elektron zugewiesen ($RM(e1) = 0$ und $RM(e2) = 8$) oder ganz auf dem Konto des zweiten Elektrons verbucht wurden ($RM(e1) = 8$, $RM(e2) = 0$). Es sind auch folgende Mischformen möglich: (4, 11) und (1, 7) sowie deren Umkehrungen (11, 4) und (7, 1). Die 196 Kombinationsmöglichkeiten können entsprechend ihrer Anordnung in einzelnen Tabellen in vier Bereiche unterteilt werden, die auch als Quadranten aufgefasst werden können, wenn die Rekonstruktionsmethoden beider Elektronen auf die Achsen eines zweidimensionalen kartesischen Koordinatensystems verteilt werden (siehe Abb. 3.5):

1. Beide Elektronen weisen ein MCP-Signal auf (4.2%),
2. nur das erste Elektron weist ein MCP-Signal auf (16.6%),
3. nur das zweite Elektron weist ein MCP-Signal auf (10.7%),
4. kein Elektron weist ein MCP-Signal auf (29.0%).

Die angegebenen prozentualen Anteile an der Gesamtmenge aller Zweielektronenereignisse (inklusive der riskanten Fälle) bezieht sich auf das gewählte Beispiel (Abb. 3.5) und kann in anderen Fällen, insbesondere bei veränderten Spektrometereinstellungen, anders ausfallen. Bei dieser Datenanalyse führte sichtlich häufig das Zusammenschmelzen beider MCP-Signale dazu, daß die Zeitinformation des verschmolzenen Pulses verworfen werden mußte (29% insgesamt, entspricht der Hälfte aller hier betrachteten Rekonstruktionsfälle, bei denen mindestens zwei Drahtebenen die volle Signalanzahl geliefert haben), während hätte vermutet werden können, daß der unter Punkt 2 beschriebene Fall am wahrscheinlichsten aufgetreten wäre, daß also lediglich das später eintreffende Elektron ohne MCP-Signal rekonstruiert werden müßte; da das MCP-Signal selber als Startsignal (trigger) für die Datenaufnahme eingesetzt wurde, tritt der Fall eines gänzlich fehlenden MCP-Signals bei korrekt eingestellten Rauschpegeln (threshold level) praktisch nicht auf.

Der Unterschied in der Anzahl an Zweielektronenereignissen unter Einbeziehung von riskanten Rekonstruktionsfällen (100%) gegenüber der Anzahl unter deren Ausschluß (64.7%) fällt mit einer Differenz von etwa 35% zunächst recht gravierend aus. Werden die riskanten Fälle genauer

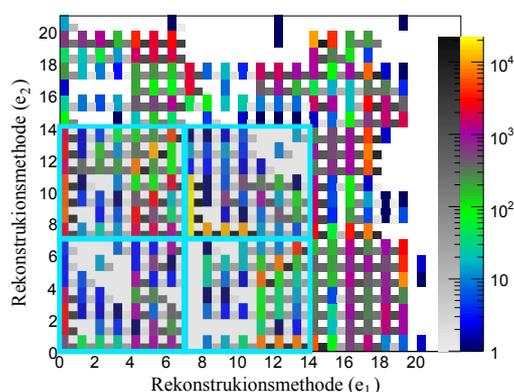


Abb. 3.5: Rekonstruktionsmethoden der beiden Elektronen von Zweielektronenereignissen ($Pb(111) h\nu = 25$ eV, 35 V Absaugspannung). Einträge, die kein graues Kästchen rechts angrenzend aufweisen, sind aus den Zweielektronenereignissen aussortiert worden. Die vier Quadranten, die durch vollständige Signalsätze bezüglich zweier Drahtebenen definiert sind, erscheinen blau umrandet. Sie beinhalten zusammen mit der Rekonstruktionsmethode 14 alle unriskanten Rekonstruktionsmethoden, die hier 65% aller Ereignisse ausmachen.

betrachtet, indem beispielsweise die aufgenommenen Pulsformen für bestimmte Filterbedingungen exemplarisch mit dem Auge überprüft werden (wie in Abb. 3.4), so wird schnell klar, daß nicht alle riskant rekonstruierten Fälle auch wirklich einem Zweielektronenereignis zugesprochen werden können, sondern vielmehr weitere Optimierungen für das Auswahlverfahren von Zweielektronenereignissen erforderlich werden. Daher sind z. B. sämtliche Zweielektronenereignisse, von denen mindestens eines der beiden rekonstruierten Elektronen auf einer riskanten Methode basierend ermittelt wurde, dann verworfen worden, wenn mindestens einer der beiden Elektronenradien bezogen auf die Detektormitte größer als 25 mm war. Notwendig erschien außerdem bestimmte Kombinationen von Rekonstruktionen ganz auszuschließen: (15, 8), (8, 15), (6, 12), (15, 19), (19, 15) und (15, 15).

Nach Abzug der aussortierten riskanten Ereignisse in der beschriebenen Form fallen gut 40 % der riskanten Fälle raus (entsprechend 15 % der Gesamtmenge), was vermuten läßt, daß hier ein potentiell sensibler Punkt bei der Datenauswertung liegt. Der empfindliche Bereich hängt weiterhin von den tatsächlichen Emissionseigenschaften des Festkörpers (je nach Probe und Anregungsenergie ist die *Physik* dahinter anders) und den abbildenden Eigenschaften des Analysators ab (Extraktionsspannung, Messung mit oder ohne magnetische Feldkomponente . . .), so daß an entscheidenden Punkten bei der Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse im nächsten Kapitel gegebenenfalls auf die Rekonstruktionsthematik von Doppelereignissen weiter eingegangen wird.

Kapitel 4

Ergebnisse: Einfachphotoemission

Es zeigt sich, daß bei der Photoemission mit Anregungsenergien von weniger als 40 eV die Spektren verschiedener Proben untereinander sehr ähnlich sind, was insbesondere für die Spektren der Doppelphotoemission zutreffend ist. Diese Tatsache begründet sich auf dem durch Elektron-Elektron-Streuung verursachten Untergrund, welcher in Bezug auf die gemessene photoelektrische Intensität den größten Beitrag liefert, da nur wenige Elektronen ungestreut den Festkörper verlassen. Der photoelektrische Effekt als Untersuchungsmethode der Wahl hinterläßt also selbst den größten Abdruck, und lediglich in seinen Variationen verbergen sich die eigentlichen beispielsweise material- oder temperaturspezifischen Unterschiede.

Die Eindringtiefe (Intensitätsabfall auf 1/e) der anregenden Strahlung beträgt in dem genannten Energiebereich etwa 50 Å und ist im Wesentlichen abhängig von der Energie, Materialdichte und vom Einfallswinkel.

$h\nu$ [eV]	Pb		Ag	
	20°	90°	20°	90°
30	100	200	50	70
150	400	1000	500	2000

Tabelle 4.1: Ausgewählte Beispiele für die ungefähre Eindringtiefe in Angström (Intensitätsabfall auf 1/e). [XRa]

Dagegen liegt die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper in dem betreffenden Energiebereich mit ungefähr 10 Å deutlich unterhalb der Eindringtiefen, wodurch Streuprozesse sehr wahrscheinlich werden. Da mit steigender Energie und kleiner werdender Wellenlänge die Eindringtiefe tendenziell größer wird, und die mittlere freie Weglänge nicht in dem Maße gleichzeitig wächst, sind vermehrte Streuelektronen mit höheren Anregungsenergien die zu erwartende Konsequenz. Zwar kann ein Streuprozess, in dem ein Energieübertrag stattfindet, auch als Ursache für ein Doppelphotoemissionsereignis auftreten, jedoch ist der viel wahrscheinlichere Fall, daß nur ein Elektron, trotz größerem Energieverlust an andere Elektronen, aus der Oberfläche heraustritt, denn die mittlere freie Weglänge vergrößert sich bei ganz niedrigen Energien beachtlich. Elektronen werden demnach oft in der Tiefe angeregt, können aber nur den Weg zur Oberfläche überwinden, wenn sie nach ein- oder mehrmaliger Streuung ausreichend Energie verloren haben.

Im Verlauf des Kapitels soll zunächst anhand der Einfachphotoemission durch einen sorgfältigen Vergleich zu bestehenden Messungen gezeigt werden, daß es mit dem neuen experimentellen Aufbau gelungen ist, Meßdaten von sauberen und zum Teil supraleitenden Oberflächen zu gewinnen. Der

Einzelteilchennachweis und die Koinzidenzspektroskopie als größte Stärken der Meßmethode resultieren auf der anderen Seite in Problematiken wie schlechte Statistik (niedrige Ereignisrate, lange Meßzeiten), schwierige Meßbedingungen (Synchrotron im Spezialmodus) und bislang nicht konkurrenzfähige Energieauflösung, was viele Anläufe notwendig machte, bis eindeutige Meßdaten vorlagen und deren Interpretation erst möglich wurde. Obwohl es mittlerweile standardisierte Verfahren zur Bereitstellung von saubereren Oberflächen gibt, kann erwähnt werden, daß das Zurückgreifen auf solche mit vielerlei problematischen Details verbunden ist.

4.1 Einführung

Es wird beabsichtigt, das Verständnis zur Untersuchung von Elektronenkorrelationen in Supraleitern sukzessive zu erweitern, indem zuerst einfache Systeme studiert werden. Dabei soll parallel zum Ausbau bekannten Wissens insbesondere wiederholt auf die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Untersuchungsmethode eingegangen werden, um die neuerrungenen Erkenntnisse grundlegend und in voller Tiefe interpretieren zu können. Wichtig erscheint dabei, besonderes Verständnis über die Grenzen der beschriebenen Experimentiermethode zu entwickeln, da die Verwendung des im Festkörperbereich noch nicht etablierten Analysators Neuland bedeutet in einem ansonsten seit 50 Jahren bestehenden und mittlerweile ausgesprochen großen wie ausdifferenzierten Forschungsfeld. Beginnend steht daher die Einelektronenphotoemission von polykristallinem Silber bei niedrigen Photonenenergien (< 10 eV) wegweisend zu den Ergebnissen der Doppelphotoemission aus supraleitenden Einkristallen bei etwas höheren Anregungsenergien (25 eV).

Wird eine polykristalline Silberoberfläche für 1428 Sekunden mit Licht der Wellenlänge 275 nm, entsprechend einer Photonenenergie von 4.5 eV, mit einer Intensität beleuchtet, daß im Mittel daraus resultierend 2000 Elektronen pro Sekunde vom Detektor gezählt werden, so entstehen dabei die in Abbildung 4.1 gezeigten Flugzeitspektren, wobei unten alleine die Dimension der Flugzeit berücksichtigt ist und darüber zusätzlich eine Detektorachse betrachtet werden kann.¹

Über die Gleichungen 3.7 und 3.10 kann aus der reinen Flugzeit die kinetische Energie von Elektronen ohne Parallelimpuls berechnet werden, was im Bild angedeutet zunächst für eine bestimmte Auswahl an Flugzeiten vorgenommen wurde. Dabei erscheinen Elektronen mit kinetischen Energien bis 4.8 eV, die bei der gewählten Photonenenergie von 4.5 eV nur durch höhere harmonische Strahlung in Form einer Frequenzverdoppelung (Oktave), die genau 9 eV Anregungsenergie aufweist, hervorgerufen werden können – ein in den Strahlengang eingeschobenes Magnesiumfluoridfenster verhindert das Durchlassen von Strahlung der nächsthöheren Oktave (13.5 eV) und darauf folgende. Umgekehrt sind auch aus Energien in 0.1 eV-Schritten die Flugzeiten berechnet und als rote Markierungen auf dem Graph im unteren Spektrum eingetragen. Die dabei immer kleiner werdenden Abstände lassen sofort erkennen, daß mit zunehmender Geschwindigkeit der Elektronen auch de-

¹Die abhängige Größe der Intensität versteht sich dabei als Anzahl der registrierten Ereignisse in einem bestimmten Achsenbereich und wird im unteren Diagramm durch die Höhe auf der Y-Achse widergespiegelt, bzw. durch die Farbgebung im oberen Diagramm, innerhalb dessen die Intensität auf eine zweidimensionale Achsenfläche bezogen ist. Relevant ist in erster Linie die relative Intensität, weshalb die Ordinate im unteren Bild mit einer willkürlichen (arbiträren) Einheit versehen ist, denn die absolute Intensität ist zunächst abhängig von der Größe des gewählten Achsenbezugsbereichs bzw. von der Größe der Diagrammbezugsfläche im zweidimensionalen Fall – als Dimension wird jede dargestellte variable Größe gewertet und nicht deren (gemeinsame) Abhängigkeit (Intensität). Generell besteht also eine Abhängigkeit der dargestellten Intensität von der Achseneinteilung (binning). Im weiteren Verlauf werden aber auch absolute Intensitäten betrachtet, etwa wenn es um maximal mögliche Meßraten oder um bestimmte Erwartungswerte geht, insbesondere bei Betrachtungen von experimentellen Grenzen im Bereich oder jenseits der durchgeführten Versuche.

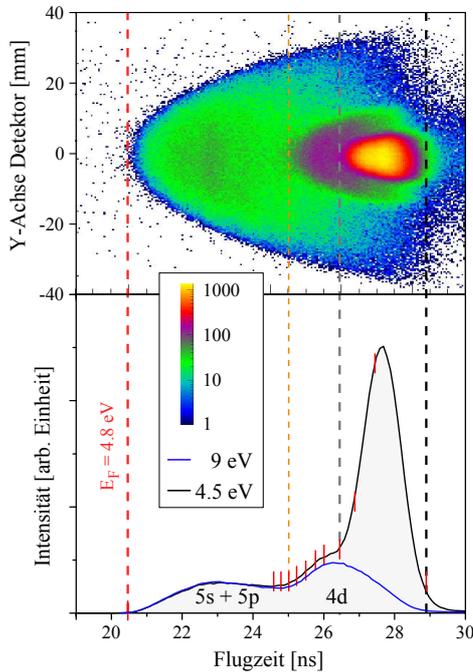


Abb. 4.1: Flugzeitspektren eines Silberfilms bei $h\nu = 4.5$ eV. Die roten Striche unten markieren 0.1 eV-Abstände für Elektronenflugzeiten entlang der Spektrometerachse ($Y = 0$, normal emission) von 0 eV (rechts) bis 1 eV (links). Die eingestellten 4.5 eV Photonenenergie lösen Elektronen bis etwa 0.3 eV aus der Silberschicht (graue unterbrochene Linie), woraus eine Austrittsarbeit von 4.2 eV resultiert. Auch die höhere harmonische Strahlung von 9 eV ist relativ stark vertreten und vermag ihrerseits Photoelektronen bis 4.8 eV freizusetzen – die Spitze der gekrümmten Fermi-Kante ist mit der roten unterbrochenen Linie gekennzeichnet. Eine Vergleichsmessung bei $h\nu = 9$ eV (blaue Linie, unten) zeigt den Anteil des 4.5 eV-Spektrums, der auf die höhere harmonische Strahlung zurückzuführen ist. Deutlich ist vor allem im oberen Spektrum der Übergang vom $5s + 5p$ -Band zum $4d$ -Band zu erkennen (vgl. Abb. 4.13), der bei $E_F - 4$ eV beginnt und ganz vorne mit der orangefarbenen unterbrochenen Linie bei 0.8 eV markiert ist.

ren Energieauflösung entlang der Flugzeitachse bei gleichbleibender Flugzeitauflösung fortwährend schlechter wird.

Der Vergleich mit Spektren aus der Literatur (z. B. Panaccione (2005)) verrät, daß vom 9 eV-Strahlungsanteil das $5s + 5p$ -Band sowie das $4d$ -Band angeregt und photoemittiert werden, was sich besonders eindrucksvoll im oberen Bild abzeichnet, in welchem die Bandgrenzen vom Nullpunkt (29 ns, $Y = 0$ mm) aus betrachtet über 180° gekrümmt sichtbar sind. In diese Valenzbandemission mischt sich dann der eigentliche Beitrag der 4.5 eV-Anregung ($5s + 5p$ -Band), welcher daher auch um den Faktor 1.5 größer ausfällt. Die beschriebenen drei Anregungen sind jeweils für die Flugzeitachse ($Y = 0$ mm) mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Um die gefundene Interpretation noch zu bekräftigen, ist das Ergebnis einer Messung bei $h\nu = 9$ eV normiert auf das $5s + 5p$ -Band dem unteren Spektrum zugefügt (blaue Linie). Dieser Vergleich ermöglicht außerdem, den Anteil im Photoemissionsspektrum, der auf höhere harmonische Strahlung zurückzuführen ist, eindeutiger und quantitativ zu betrachten. Zuletzt läßt das obere Bild erkennen, daß bei den gewählten Standardeinstellungen (4.86 cm Flugstrecke und 35 V Absaugspannung) der Detektor gerade noch alle in den vollständigen 2π -Halbraum gestarteten Elektronen zu erfassen vermag, denn der Durchmesser der Microchannel Plates beträgt 80 mm und wird von den schnellsten Elektronen mit $E_{kin} = 4.8$ eV, die beinahe parallel zur Probenoberfläche starten, fast vollständig eingenommen.

Im nächsten Schritt werden nach den Gleichungen 3.5 bis 3.7 die Impulse aller gemessenen Elektronen berechnet, wodurch eine unterschiedlich ausgefüllte Halbkugel entsteht. Bei einem freien Elektronengas, einer konstanten Anregungs- und Emissionswahrscheinlichkeit wäre die Impulshalbkugel homogen ausgefüllt, im benutzten Beispiel besteht sie dagegen im Wesentlichen aus den zwei Halbkugelschalen der beiden genannten Bänder, deren Anregung mit der höheren harmonischen im Zusammenhang steht sowie einer inneren Halbkugel, welche der grundfrequenzbasierten Photoemission zuzuordnen ist. Abbildung 4.2 zeigt eine aus der Mitte der beschriebenen Halbkugel herausgeschnittene Impulsscheibe von 0.2 a.u. Dicke mit logarithmischer Intensitätsskalierung durch

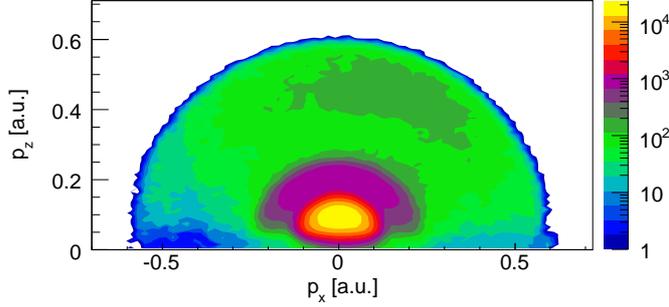


Abb. 4.2: Ag bei $h\nu = 4.5\text{ eV}$ inklusive der höheren harmonischen Strahlung von 9 eV . Während die Daten derselben Messung in Abb. 4.1 oben noch als Projektion auf eine Ortskomponente dargestellt sind, handelt es sich hier um einen Schnitt ($-0.1 < p_y [\text{a.u.}] < 0.1$) durch die Impulshalbkugel, welche durch Berechnen der drei Impulskomponenten aus Flugzeit und Ort entsteht.

die Farbgebung in 17 Abstufungen. Auf der Abszisse ist eine Komponente des Parallelimpulses (p_x) aufgetragen, während die andere Parallelkomponente durch den Schnitt ($-0.1 < p_y [\text{a.u.}] < 0.1$) festgehalten ist; die Ordinate zeigt die Abhängigkeit des perpendicularen Impulses in Flugzeitrichtung entlang der Spektrometerachse p_z .

Der größte auftretende Impuls und Kugelradius beträgt 0.6 atomare Einheiten, was einem Impuls im Festkörper gemäß $k = p/\hbar$ von $k = 1.12\text{ \AA}^{-1}$ und der bereits gefundenen kinetischen Energie von 4.8 eV entspricht. Aufgrund der Winkeltreue der Kugelbetrachtung vermittelt diese ein Bild der Elektronenemission im Laborsystem und gibt beispielsweise zu erkennen, wie viele Elektronen in eine bestimmte Richtung emittiert wurden – die Probenoberfläche liegt in der XY-Ebene. Es bietet sich daher öfters an, Kugelkoordinaten bestimmten Betrachtungen zugrunde zu legen, wobei die fast rotationssymmetrische Halbkugel durch den Winkel $\theta = 0 - 90^\circ$ (0° entspricht der Normalen) und $\phi = 0 - 360^\circ$ beschrieben wird. In der Darstellung entspricht beispielsweise der Winkel $\theta = 45^\circ$ in Bezug auf den Maximalimpuls den Werten $p_x = \pm 0.42 [\text{a.u.}]$ und $p_z = 0.42 [\text{a.u.}]$ ($\sqrt{2} \vec{p}_{max}$) und liegt auf den Winkelhalbierenden des kartesischen Koordinatensystems, wenn die Y-Achse durch den Nullpunkt geht.

Die Winkelverteilung erscheint insgesamt als relativ isotrop, weist allerdings eine Abschwächung bei großen Austrittswinkeln auf, bei denen entweder angeregte Elektronen an der Oberfläche reflektiert werden, anstatt den Austritt ins Vakuum zu vollführen, oder von der Rauigkeit der Oberfläche umgelenkt oder absorbiert werden – die aufgedampfte Silberoberfläche besteht mikroskopisch betrachtet aus vielen einzelnen Tröpfchen (Clustern) gebirgsartigen Charakters. Die polykristalline Silberstruktur trägt ebenfalls zur Isotropie der Photoemission bei, weil die photoemittierenden reziproken Impulsräume nur in kleinsten Bereichen geordnet vorliegen, aber über die Größe des Fokus zufällig angeordnet sind. Bei der Photoemissionsanalyse von Kristallen mit atomar glatter Oberfläche kommt genau an dieser Stelle die innere elektronische Struktur als Ziel der Untersuchung zum Vorschein, die zu einem gewissen Anteil neben einem Untergrund an gestreuten Elektronen zur gewünschten Anisotropie führt.

Eine weitere Auffälligkeit besteht in dem asymmetrischen dunkelgrünen Bereich für Gesamtimpulse zwischen 0.4 a.u. und 0.55 a.u. im positiven X-Achsenabschnitt. Zur Ursachenbeschreibung und näheren Betrachtung sind in Abbildung 4.3 verschiedene Projektionen sowie eine Skizze der experimentellen Situation gezeigt. Die roten Linien entsprechen dabei Impulsen zwischen $0.33 < \vec{p} [\text{a.u.}] < 0.5$, was anders ausgedrückt Energien von $E_{kin} = 1.5 - 3.5\text{ eV}$ entspricht; die schwarzen Linien mit höherer Intensität resultieren aus dem Impulsbereich $0.5 < \vec{p} [\text{a.u.}] < 0.6$ bzw. Energien zwischen 3.5 eV und 5 eV .

In erster Linie folgt aus dieser Betrachtung, daß die Emissionswahrscheinlichkeit der Elektronen, die von der unteren Keulenhälfte der Dipolcharakteristik angeregt werden, niedriger ausfällt als die

der oberen. Der einfache Grund dafür besteht darin, daß die nach unten startenden Elektronen eine zusätzliche Reflexion am Kristallgitter in Form eines Umklapp-Prozesses erfahren müssen, um letztlich Richtung Oberfläche zu gelangen. Durch den Umklapp-Prozeß im Bereich dieser Photonenenergien geht etwa ein Drittel der von der Oberfläche wegstartenden Elektronen der Photoemission verloren. Die kleinere Asymmetrie im Y-Bild ist reproduzierbar und deutet darauf hin, daß das linear polarisierte Synchrotronlicht entweder leicht elliptischer Natur ist, die Kammer mit Detektor gegenüber dem Strahlrohr verkippt ist, oder der Lichtstrahl gegenüber der Speicherringebene gedreht ist. Ein anderer möglicher Grund wäre beispielsweise eine einseitig verminderte Detektoreffizienz.

Im nächsten Schritt wird die kinetische Energie aller Elektronen berechnet und daraus das winkelintegrierte Photoemissionsspektrum (Abb. 4.4) erzeugt, welches einmal linear skaliert (links) und einmal logarithmisch skaliert (rechts) eingefügt ist. Dabei werden insbesondere bei linearer Ordinatenenteilung die energieabhängigen Intensitätsverhältnisse deutlich, auf die sich ein wesentlicher Teil der Photoemissionsspektroskopie, besonders auch bei winkelaufgelösten Experimenten, konzentriert.

Wird die Photonenenergie auf 5 eV erhöht, zeigt sich ein ganz ähnliches Photoemissionsspektrum. In der Abbildung 4.5 ist im linken Diagramm wieder deutlich der auf die nächsthöhere harmonische Strahlung zurückzuführende Anteil zu erkennen, wobei das Ergebnis der 5 eV-Messung so dargestellt ist, daß es auf das $5s + 5p$ -Band der 4.5 eV-Messung normiert erscheint. Der Anteil photoemittierter Elektronen aus der Primärstrahlung ist jetzt etwa 15mal größer, als der aus der unerwünschten 10 eV Sekundärstrahlung – bei 4.5 eV ist der Anteil nur 1.5mal größer. Die Anregung des $4d$ -Bandes durch den höheren harmonischen Anteil ist aufgrund der größeren Photonenenergie gegenüber der des $5s + 5p$ -Bandes deutlich angestiegen, was im rechten Diagramm durch den Vergleich von 9 eV (orangefarbene Linie) und 10 eV (gelbe Linie) Primäranregungsenergie ebenfalls deutlich erkennbar ist. Mit steigender Photonenenergie werden, wie beispielsweise bei 6.7 eV Bindungsenergie (mit Pfeilen gekennzeichnet), weitere Signaturen des Valenzbandes von Silber sichtbar,

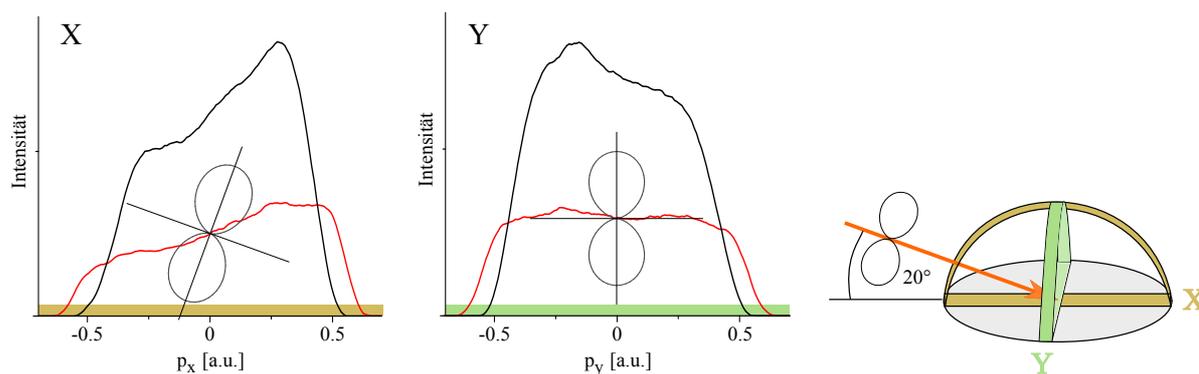


Abb. 4.3: Impulsspektren von Elektronen aus dem Silberfilm bei $h\nu = 4.5$ eV, eingeschränkt auf jeweils einen schmalen Bereich der X- und Y-Achse. Aus dem in Abb. 4.2 beschriebenen Schnitt sind links große Gesamtimpulse ($0.5 - 0.6$ a.u., rote Linie) und mittelgroße Gesamtimpulse ($0.33 - 0.5$ a.u., schwarze Linie) als Projektion auf die p_x -Achse dargestellt. Auch gezeigt ist die elektromagnetische Dipol-Strahlungs- und Anregungscharakteristik, deren Keulenform aus der gewählten Schnittperspektive um 20° zur Oberflächennormalen gekippt erscheint. Ganz rechts ist dazu die Oberflächenebene (grau) und das p-polarisierte, einfallende Licht (orange) skizziert, sowie die Orientierung des Detektors mit den beiden Achsen X und Y eingezeichnet. In der Mitte befindet sich die zum linken Bild analoge Betrachtung für die um 90° gedrehte Detektorachse mit entsprechendem Schnitt durch die Impulshalbkugel ($-0.1 < p_x$ [a.u.] < 0.1), wobei hier die Dipolkeulenform leicht nach vorne gekippt ist.

die im genannten Fall sowohl auf die Struktur des s -Bandes, als auch zum überwiegenden Anteil auf die elektronische Struktur des d -Bandes zurückzuführen ist (Panaccione (2005)) – auch das einzig bei $h\nu = 10$ eV erkennbare Nebenmaximum (mit Fragezeichen versehen) ist in erster Linie eine Eigenschaft des d -Bandes. Die beschriebenen Merkmale finden sich weiter unten in einer Messung mit einem hemisphärischen Analysator bei $h\nu = 25$ eV in Abbildung 4.12 wieder.

Das rechte Diagramm in der Abbildung 4.5 gibt besonders gut zu erkennen, wie sich der Sekundärelektronenberg mit wachsender Anregungsenergie und damit auch mit größer werdenden kinetischen Energien der Leitungselektronen im Festkörper aufzutürmen beginnt. Die energieabhängige mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern weist ein Minimum bei etwa 60 eV auf und zeigt unterhalb von 10 eV eine sehr starke Abnahme (Abb. 1.24), was sich im niederenergetischen Untergrund der gezeigten Spektren gleichermaßen widerspiegelt (bei hohen Bindungsenergien). Bei 16 eV Anregungsenergie übersteigt der durch gestreute Elektronen verursachte Untergrund die relative Intensität der eigentlichen Valenzbandanteile. Wird ein auftreffendes Photon von einem Elektron nahe der Fermi-Kante absorbiert, so weist es eine Anregungsenergie von 16 eV auf (Energy Above Fermi Level), was einer mittleren freien Weglänge von nur 10 Å entspricht. Im Vergleich dazu hat das anregende (16 eV-)Synchrotronlicht eine Wellenlänge von 775 Å und eine Eindringtiefe, die größer als 50 Å sein sollte, was einen Streuprozess eines solchen Elektrons sehr wahrscheinlich macht. Durch jeden inelastischen Streuprozess erhöht sich dann die mittlere freie Weglänge und damit die Emissionswahrscheinlichkeit, so daß dadurch die typische Untergrundfunktion mit einem Maximum bei etwa 2 eV kinetischer Energie und einem exponentialfunktionsartigem Flankenabfall zu größeren Energien zustandekommt.

Da der Streuuntergrund normalerweise bei der Photoemissionsspektroskopie nicht von Interesse ist, außer vielleicht, wenn gerade die mittleren freien Weglängen untersucht werden sollen, gibt es nach D. A. Shirley (1972) eine Korrekturberechnung zur Subtraktion dieses Untergrunds.² Dabei hängt die Stärke des Untergrunds innerhalb eines bestimmten Energiebereichs N im Valenzband davon ab, wieviel relative Valenzbandintensität diesem Bereich vorausgeht. Das gesamte Valenzband

²Die Methode kann auch für winkelintegrierte Messungen angewendet werden. Für eine genauere Betrachtung siehe beispielsweise Jouaiti u. a. (1992) und die darin genannten Referenzen.

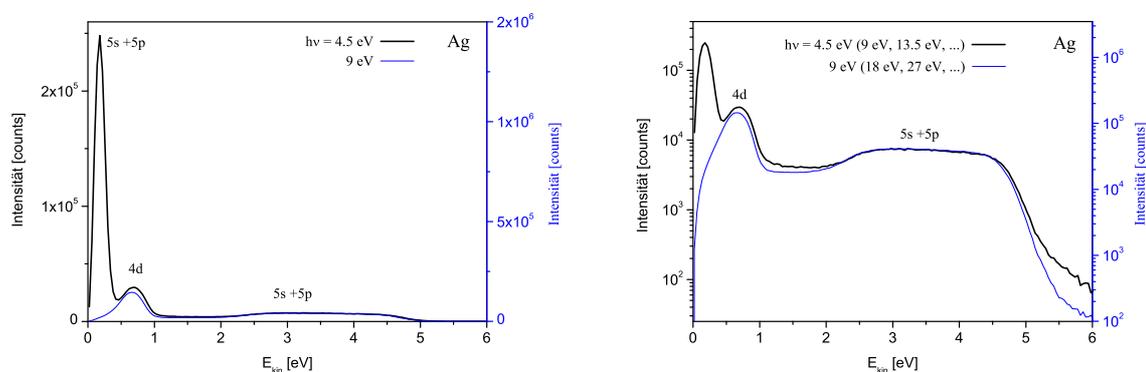


Abb. 4.4: Vergleich zwischen Messungen am dünnen Silberfilm bei $h\nu = 4.5$ eV (schwarz, dick) und $h\nu = 9$ eV (blau, dünn) in linearer (links) und logarithmischer (rechts) Darstellung. Im Unterschied zu Abbildung 4.1 ist hier die Flugzeit in kinetische Energie umgerechnet, was eine deutliche Streckung der kleinen Flugzeiten und eine Stauchung der größeren Flugzeiten bewirkt.

wird in gleiche Energiebereiche von 0 bis N unterteilt (binning), wobei die Stelle 0 das untere Ende des Valenzbandes bei kleinen kinetischen Energien bzw. großen Bindungsenergien beschreibt. In der Abbildung 4.12 liegt diese Stelle bei einer Bindungsenergie von 8 eV, wobei die Intensität an dieser Stelle der Streuamplitude $I(0)$ entspricht, welche maximal wird, wenn das gesamte Valenzband dem Nullbereich vorausgeht und das genannte Verhältnis 1 wird. Berechnet werden kann die Korrektur entsprechend der folgenden Formel:

$$I(N)_{\text{korrr}} = I(N)_{\text{roh}} - I_{\text{streu}}(0) \frac{\sum_{N' > N} I(N')}{\sum_{N' > 0} I(N')} . \quad (4.1)$$

Aufgrund der Tatsache, daß die durchgeführten Experimente mit der beschriebenen Meßmethode nicht bei einer beliebigen Elektronenemissionsrate durchgeführt werden können, wird der gemessene Gesamtintensität eine besondere Bedeutung beigemessen und deshalb hier auf eine Streuuntergrundsubtraktion verzichtet. Mit der Flugzeitmessung im einfachen Extraktionsfeld werden Elektronen jeder Energie gemessen, wobei ausgerechnet die langsamen Streuelektronen eine hohe Energieauflösung in Flugzeitrichtung aufweisen. Auch die durch Spektrometer und Detektorgröße eingeschränkte Nachweiseffizienz ist im Bereich der langsamen Untergrundelektronen maximal, was in der Abbildung 4.6 zum Ausdruck gebracht werden soll. Im rechten Bild ist eine Funktion aufgetragen, die wiedergibt, wieviel Prozent von isotrop aus der Probe emittierten Elektronen einer bestimmten Energie vom Detektor erfaßt werden können. wenn alle Impulse gleich oft vorkommen, ergibt das für eine ausgewählte Anregungsenergie eine ins Vakuum abgebildete Kugelschale, deren Projektion durch das elektrostatische Absaugfeld auf die Detektorebene in erster Näherung eine gleichmäßig ausgefüllte Kreisscheibe mit einem von der Anregungsenergie und der Stärke des Extraktionsfeldes – hier ausgedrückt durch die maximale Flugzeit – abhängigen Durchmesser ergibt. Das Verhältnis der energieabhängigen Emissionsscheibenfläche zur aktiven Detektoroberfläche (MCP mit 40 mm Radius) gibt daher die geometrisch bedingte Nachweiseffizienz σ_g an:

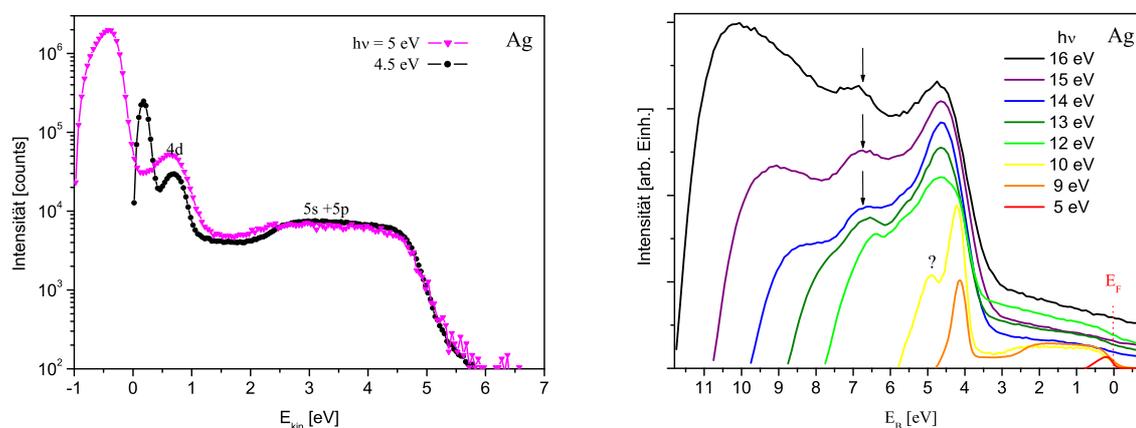


Abb. 4.5: Photoemissionsspektrum der polykristallinen Silberschicht bei $h\nu = 4.5$ eV und $h\nu = 5$ eV logarithmisch skaliert (links), sowie bei größeren Anregungsenergien linear skaliert und gegen die Bindungsenergie aufgetragen (rechts).

$$\sigma_g [\%] = \frac{\pi 40^2 \cdot 100}{\pi \left(60.61 \sqrt{\frac{2E_{kin}}{27.2}} \right)^2}. \quad (4.2)$$

Die Konstante $C = 60.61$ errechnet sich durch die maximale Flugzeit $TOF_{max} = 27.7$ ns (entsprechend der 4.86 mm langen Flugstrecke bei 35 V Absaugspannung) und den Umrechnungsfaktoren in SI-Einheiten (siehe Anhang D) bzw. in Millimeter $C = TOF_{max} P_0 m_e^{-1} 1000^{-1}$.

Demnach werden Elektronen bis 6 eV bei einem optimal ausgenutzten Detektor (Fokus genau in der Mitte, Zeitsummen am Rand des Detektors unproblematisch) zu 100 % nachgewiesen, während zunehmend schnellere Elektronen bei entsprechend großen Startwinkeln aus dem Spektrometer fliegen. Das linke Bild verdeutlicht für die Messung bei 16 eV, wie die Sekundärelektronen den unteren Teil der Energieparabel gut ausfüllen, während oberhalb der unterbrochenen weißen Linie bereits ab 4.5 eV Valenzbandbeiträge an den Seiten verloren gehen. Eigentlich müßte in den winkelintegrierten Photoemissionsspektren (z. B. Abb. 4.5) dieser Effekt berücksichtigt werden, indem die Effizienzkurve entsprechend mit der Intensitätsfunktion multipliziert würde. Da aber weiterhin die Eigenschaften des Detektors anstelle einer sorgfältigen Bänderanalyse im Vordergrund stehen sollen, wird auch diese Korrektur nicht unternommen.

4.1.1 Höher harmonische Strahlung und Filter

Das Vorhandensein von Strahlungsanteilen aus dem Spektrum der höheren Harmonischen wird immer einen mehr oder weniger problematischen Untergrund in allen Spektren erzeugen, da die meisten relevanten Prozesse Energieabhängigkeiten zeigen, so daß derselbe Untergrund im Strahlungsspektrum ganz verschiedene Auswirkungen auf unterschiedliche Elektronenemissionsspektren aufweisen kann. Bei der Entwicklung von Strahlrohren können verschiedene Methoden dazu beitragen, den Untergrund möglichst gering zu halten. So kommen oft bewegliche dünne Folien oder Fenster zum Einsatz, die als Strahlungsfiler bestimmte Energiebereiche durch Absorption in Relation

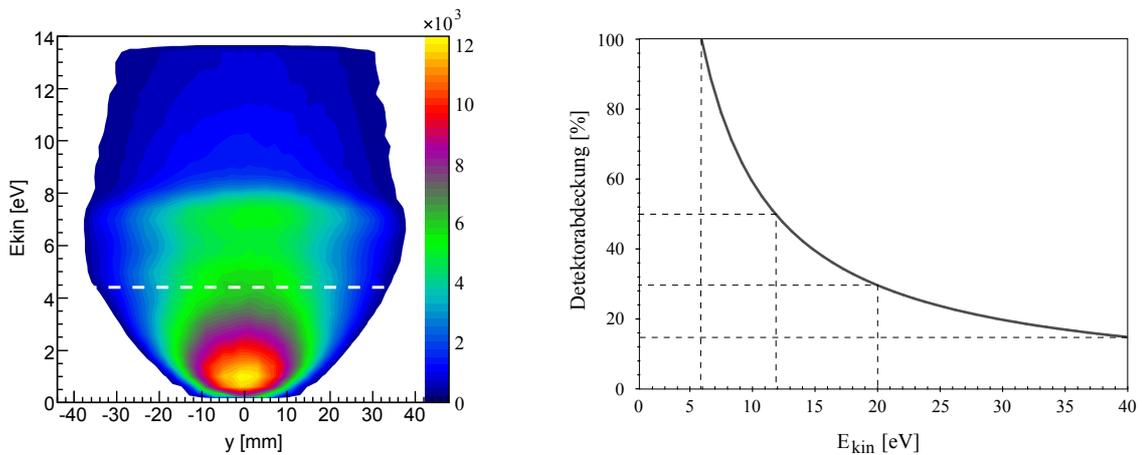


Abb. 4.6: Photoemission einer polykristallinen Silberschicht (auf Si) bei $h\nu = 16$ eV. Links: energieabhängige Projektion auf die Y-Achse des Detektors; rechts: geometrische Nachweiseffizienz aufgrund der endlichen Detektorgröße, ausgedrückt in Prozent und berechnet unter der Annahme von isotrop emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie. Der verwendete Analysator eignet sich sichtlich ausgezeichnet für die Untersuchung von Streuelektroden.

zum gewünschten Energiebereich stärker unterdrücken. Damit verbunden ist meist eine Verschlechterung der Strahleigenschaften, nicht zuletzt dadurch, daß aufgrund der intensitätsverkleinernden Transmissionsrate die Eintritts- oder Austrittsspalte des Strahlrohres vergrößert werden müssen.

Abbildung 4.7 zeigt als Beispiel den Unterschied im Photoemissionsspektrum des polykristallinen Silbers, wenn das Magnesiumfluoridfenster nicht in den Strahlengang eingebracht war. Dazu stellt jeweils die schwarze Linie nochmal das Ergebnis der regulären Messung bei 5 eV Anregungsenergie mit der Benutzung des Magnesiumfluoridfensters dar, das in Abb. 4.5 bereits mit logarithmischer Ordinate präsentiert wurde. Das Ergebnis der Vergleichsmessung ohne Strahlenfilter ist normiert auf die Maximalintensität als magentafarbene Linie dem Diagramm zugefügt und offenbart die eigentliche Stärke des harmonischen Spektrums des Strahlrohres in diesem Energiebereich. Durch die Vermischung der verschiedenen Anteile ist die entsprechende Zuordnung der Emission aus unterschiedlichen Bändern wesentlich schwieriger nachzuvollziehen, denn das 4d-Band der zweiten Oktavschwungung (15 eV) hebt beispielsweise das Niveau der 5s + 5p-Bandemission der ersten Oktave (10 eV) deutlich an. Im rechten Bild wird zum einen deutlich, wie die Intensität des Untergrundes einem Potenzgesetz folgend abnimmt (linearer Verlauf bei \log_{10} -Achseneinteilung), zum anderen ist der Einfluß des Filters zu erkennen, durch dessen Einsatz nur Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 6.8 eV gemessen werden konnten. Zusammen mit der Austrittsarbeit von 4.2 eV ergibt das eine Wirksamkeit des MgF_2 -Fensters für Anregungsenergien ab 11 eV, was Messungen für den Bereich 5.6 eV bis 11 eV besonders lukrativ erscheinen läßt.

Je nach Strahlrohr, Photonenenergie und Filter kann auch der Fall eintreten, daß einige der ersten höheren harmonischen Strahlungen erfolgreich unterdrückt werden, jedoch noch höhere harmonische Strahlungsanteile durch die erforderliche und zum Teil recht starke Nachregulierung des Photonennflusses insgesamt verstärkt beobachtbar werden. Eine geeignete Kombination von verschiedenen Filtern könnte unter weiterer Strahlengangverschlechterung evtl. für Abhilfe sorgen. Für manche Meßgrößen kann der Untergrund relativ leicht berechnet oder gemessen werden und bei Notwendigkeit in den jeweiligen Spektren entsprechend subtrahiert werden. Werden aber zunehmend komplexere Abhängigkeiten diverser Emissionseigenschaften untersucht, kann die Kon-

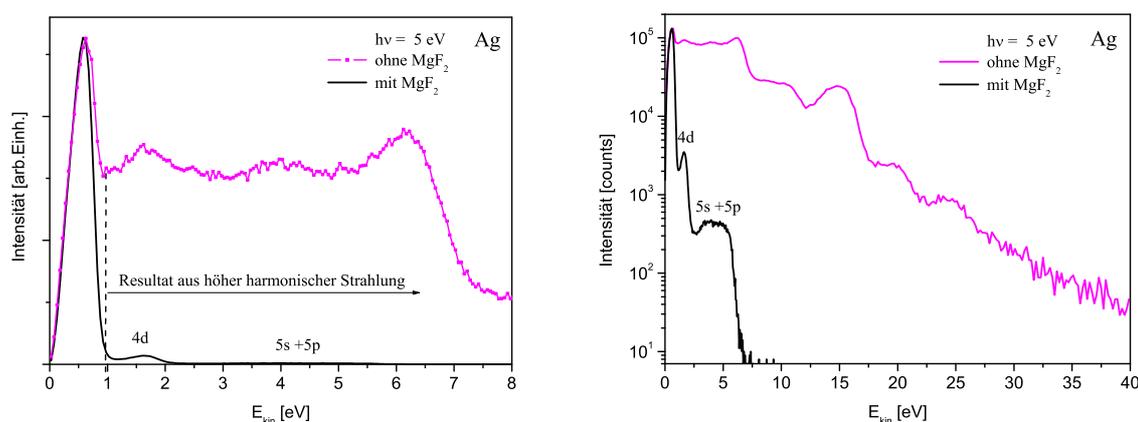


Abb. 4.7: Photoemissionsspektrum des Silberfilms bei $h\nu = 5$ eV jeweils mit und ohne MgF_2 -Fenster im Strahlengang, linear skaliert (links) und logarithmisch skaliert mit weitreichenderer Energieachse (rechts). Die rechte Abbildung zeigt, daß der MgF_2 -Filter alle Strahlung oberhalb von 11 eV ($6.8 + 4.2$) absorbiert, wodurch die Reduktion der Rate um mindestens vier Größenordnungen zustandekommt.

trolle des Untergrundeinflusses sehr schwierig werden. Die untergrundbedingte Doppelphotoemission hängt beispielsweise in anderem Maße von der Energie (kinetische Energie, Summenenergie, Anregungsenergie . . .) als die Einfachphotoemission ab.

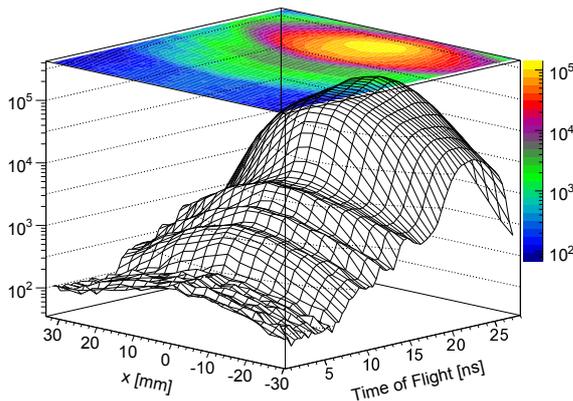


Abb. 4.8: Flugzeitspektrum von Bi(2212) bei $h\nu = 19$ eV, aufgetragen gegen die Projektion auf eine Detektorachse, wobei, bezogen auf eine Flugzeit, durch die Projektion des runden Detektors in der Mitte bei $X = 0$ stets höhere Intensitäten liegen als in den Randbereichen. In dieser Darstellung sind drei der vier oktavschwingungsbedingten Emissionsstufen gut zu erkennen; die ersten Stufe wird durch zwei Oktavschwingungen verursacht, deren photoemittierte Elektronen in der Flugzeit dicht beieinander liegen: 95 eV \rightarrow 8.4 ns und 76 eV \rightarrow 8.8 ns. Die Messung ist am BW3-Strahlrohr (HASYLAB, DESY) im unteren Energiebereich (Undulator 15 – 1800 eV) durchgeführt worden, in dem der Anteil höherer harmonischer Strahlung sehr hoch ist.

Abbildung 4.8 zeigt eine Messung mit sehr starken Anteilen von höheren harmonischen Schwingungen. Je kleiner der zu untersuchende Effekt ist, desto genauere Kenntnis über die Struktur des Untergrundes wird erforderlich, um die Signatur des echten Signals aus den Daten extrahieren zu können. Die Fermi-Kante der zur Grundanregungsenergie gehörenden Emission liegt in diesem Bild bei etwa 15 ns und dürfte eine zu erwartende Intensität im unteren Bereich der Skala aufweisen (10^2 vgl. Abb. 4.9 oder C.4), so daß der Untergrund bei dieser Messung etwa zwei Größenordnungen mehr Intensität liefert.

Zur besseren Veranschaulichung ist in Abbildung 4.9 ein Photoemissionsspektrum, ebenfalls von Bi(2212), allerdings bei 15 eV Anregungsenergie und mit einem hemisphärischen Analysator gemessen, sowohl in seiner ursprünglichen Form dargestellt, als auch eine in Flugzeit umgerechnete Variante. Dabei ist anzunehmen, daß der Unterschied zwischen 15 eV und 19 eV Photonenenergie qualitativ gering ausfällt. Bei der Umrechnung in Flugzeit ist die Auffächerung im Ort mit berücksichtigt, so daß bei der Projektion bzw. Reduktion auf die Flugzeitachse eine zusätzliche Verbreiterung einer bestehenden Energiestruktur entsteht, denn wie im Bild 4.1 bereits deutlich zu erkennen war, spiegelt sich eine konstante Energie, beispielsweise in der Form einer Kantenstruktur, in einer parabelförmigen Fläche bezüglich der Orts- und Zeitkoordinaten wider. Der Verbreiterungseffekt wird um so kleiner, je schneller und energiereicher die nachgewiesenen Elektronen sind, da die zugehörige Parabelform immer weiter gestaucht wird (Abb. 4.8, Farbdarstellung). Eine zusätzliche Verschmälerung wird erreicht, wenn nur ein eingeschränkter Ortsbereich in der Flugzeitbetrachtung berücksichtigt wird, was im gezeigten Beispiel Abb. 4.9 (rechts), durch die Selektion einer quadratischen Fläche von 20 mm Kantenlänge, symmetrisch zur Detektormitte, der Fall ist – die Daten des hemisphärischen Analysators entsprechen einem schmalen Streifen durch die Mitte des quadratischen Selektionsfeldes bei gleicher Ausdehnung (± 10 mm entsprechen den $\pm 15^\circ$ Emissionswinkel bei $E_{kin} = 11$ eV). Dieser Vergleich macht deutlich, daß der für die einfache Photoemission fast ausschließlich interessante Bereich der ersten 0.3 eV Bindungsenergie (und noch weit darüber hinaus) mit weit größeren Emissionsintensitäten aus höher harmonischen Strahlungsanteilen überlagert ist. Das macht in der Praxis eine Feststellung bezüglich der Probengüte und die Beantwortung der Fra-

ge, ob eine saubere Oberfläche und ggf. eine supraleitende Probe auch tatsächlich als Meßgrundlage zur Verfügung steht, sehr schwierig bis unmöglich. Um mit dem Mittel der einfachen Photoemission beide Fragen sicher beantworten zu können, ist im Vergleich zur neuen Meßmethode eine wesentlich bessere Zeit- bzw. Energieauflösung (Faktor 10 bis 100) erforderlich. Die Möglichkeit, mit einem insgesamt millionenfach größeren Photostrom arbeiten zu können, wie sie durch das energiselektive Meßverfahren von hemisphärischen Analysatoren gegeben ist, ermöglicht darüber hinaus durch das Sammeln von deutlich mehr Statistik sehr schnelle Diagnosen. Anders ausgedrückt kann es mit der flugzeitspektroskopischen Einzelteilchennachweismethode viele Stunden oder Tage dauern, um ein vergleichbares Bild von sehr schwach ausgeprägten Spektralbereichen (Fermi-Kante) generieren zu können, unabhängig von der Energieauflösung. Je nachdem, wie groß der zu vergleichende Impulsraumausschnitt letztlich ist, stehen dem Meßzeiten von wenigen Sekunden mit einem energiselektierenden Photostromexperiment gegenüber.

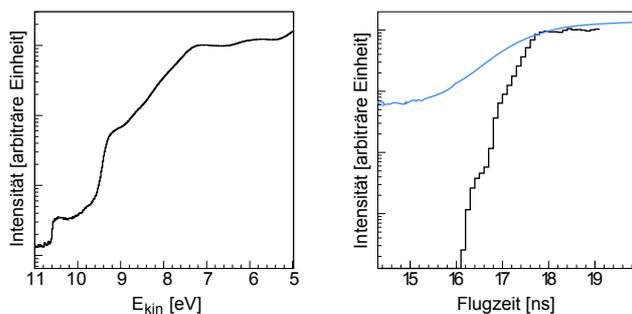


Abb. 4.9: Logarithmisch skalierte Photoemissionspektren von Bi(2212). Links: eine Messung mit hemisphärischem Analysator (Scienta R4000) an einem Undulator-Strahlrohr (U1, SRC) bei $h\nu = 15\text{ eV}$ – das Energiespektrum ist bei $\theta = 0^\circ$ (vgl. Abb. C.4) über die gesamte Eintrittsspaltbreite (-15° bis 15°) integriert dargestellt. Im rechten Bild sind dieselben Daten umgerechnet in Flugzeit gezeigt, sowie ein entsprechend mit dem neuen Aufbau gemessenes Flugzeitspektrum (BW3, HASY-LAB, 19 eV) aus der Detektormitte mit starkem Untergrund (blaue Kurve, selber Datensatz wie in Abb. 4.8).

Was für die einfache Photoemission zutrifft, muß zunächst nicht unbedingt auch für die Doppelphotoemission gelten. Daß dies aber dennoch der Fall ist, wird im entsprechenden Abschnitt weiter unten bei der Behandlung der Doppelphotoemission detailliert gezeigt werden.

4.1.2 Auflösung

Eine gängige Methode zur Bestimmung des Auflösungsvermögens eines Elektronenanalysators ist die Vermessung einer metallischen Fermi-Kante, an welcher sich auch ein Großteil der relevanten physikalischen Prozesse abspielt. Wie bereits gezeigt, hängt dann das Auflösungsvermögen selber auch wieder vom gemessenen Energiebereich ab und somit von der „Position“ innerhalb eines energiedarstellenden Spektrums. Abgesehen von den gyrationsperiodischen Knotenpunkten bei Messungen im Magnetfeld wird die Energieauflösung mit kleiner werdenden kinetischen Energien normalerweise besser, weshalb das Auflösungsvermögen an der Fermi-Kante als obere Grenze angesehen werden kann. Langsame Elektronen reagieren aber sensibler auf Feldverzerrungen, so daß in besonderen Fällen (z. B. Meißner-Ochsenfeld-Effekt) die Auflösung mit kleiner werdenden kinetischen Energien auch schlechter werden kann.

In der Abbildung 4.10 ist rechts die Fermi-Kante einer Messung am Silberfilm vergrößert dargestellt, wobei die winkelintegrierte Photoemissionskurve (rote Linie) allen bislang gezeigten vergleichbaren Kurven entspricht, während die schwarze Linie nur senkrecht emittierte Elektronen

berücksichtigt und zum Ausgleich als Normierung mit dem Faktor 60 multipliziert ist. Aufgrund der geringeren Statistik und der damit verbundenen größeren Meßwertstreuung ist ein gleitender Mittelwert über jeweils fünf benachbarte Meßpunkte gebildet. Eine andere übliche Methode zur Glättung von Rohdaten liegt z. B. in der ein- oder mehrmaligen Anwendung des folgenden Algorithmus nach Shirley (1972):

$$I_g(N) = \frac{1}{4} \{I(N-1) + 2I(N) + I(N+1)\}, \quad (4.3)$$

wobei I_g die geglättete Intensität bedeutet. Die Auflösung ΔE wird dann durch die Breite der Fermi-Verteilung bestimmt, indem vom Wendepunkt in der Mitte ausgehend der Funktionsversatz auf der X-Achse bei der Hälfte dieses Wertes abgelesen wird, bzw. an der Stelle, wo der Funktionswert der hinzuaddierten Hälfte des Wendepunktwerts entspricht. Die Differenz zwischen der oberen und unteren Energieposition ergibt auf diese Weise $2\Delta E$. Wie im Diagramm angegeben, beläuft sich die Auflösung im Falle des winkelintegrierten Spektrums auf etwa 180 meV und im Falle der senkrecht emittierten Elektronen auf 160 meV, wobei der bessere Wert dadurch zustande kommt, daß über weniger störende Detektoreinflüsse summiert wurde. Der gefundene Wert spiegelt eine relative Auflösung wider, da das gesamte Spektrum, etwa durch die Nullpunktkalibrierung noch gestreckt oder gestaucht sein könnte. So stimmt die abgelesene Fermi-Energie (4.615 eV) und die daraus resultierende Austrittsarbeit (4.385 eV) zwar gerade noch mit den vorher genannten Werten (4.2 eV) innerhalb der Fehlergrenze überein, jedoch würde für die Betrachtung eines absoluten Energiewertes noch ein weiterer Fehler hinzukommen.

Eine natürliche Ursache für eine verbreiterte Fermi-Kante besteht in der thermischen Anregung von Elektronen im oberen Bereich des Valenzbandes. Der Wert dieser Aufweitung berechnet sich nach $\Delta E_T = 2k_B T$ und beträgt hier 60 meV, da die Proben temperatur bei etwa 75 °C lag. Die relativ hohe Temperatur kommt daher zustande, daß die Messungen am Silberfilm z. T. während der vierstündigen Ausheilungsphase (annealing) des Bleikristalls durchgeführt wurde. Nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung gilt: $\Delta E_{ges}^2 = \Delta E_T^2 + \Delta E_{Det}^2$, woraus folgt, daß der temperaturbe-

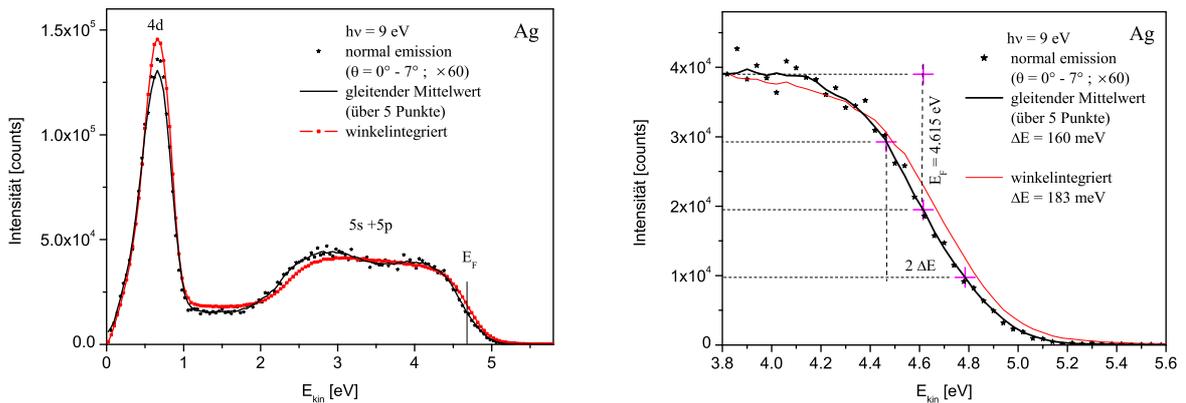


Abb. 4.10: Photoemissionsspektrum des Silberfilms bei $h\nu = 9$ eV. Zur Berechnung der Auflösung wird im rechten Bild die Fermi-Kante vermessen, was hier am Beispiel der senkrecht emittierten Elektronen (schwarze Linie) gezeigt ist. $E_F = 4.615 \pm 0.16$ eV, woraus sich eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4.385$ eV ergibt. Die temperaturbedingte Aufweichzone der Fermi-Funktion beträgt $\Delta E_T = 2k_B T = 60$ meV, wenn die Proben temperatur bei 75 °C lag (gemessen wurde auf der Rückseite des Hitzeschildes, parallel zum Heizen der Bleiprobe bei 140 °C).

dingte Fehler ($\Delta E_T = 60 \text{ meV}$) mit nur 10 % zum Gesamtfehler ($\Delta E_{ges} = 160 \text{ meV}$) beiträgt, weil die Auflösung des Detektors mit $\Delta E_{Det} = 148 \text{ meV}$ wesentlich größer ausfällt.

Die Energieauflösung ΔE kann auch von den Meßungenauigkeiten der relevanten Größen des Systems abgeleitet werden. Mit $E_{kin} = \frac{p^2}{2m_e}$, der nach Ort- und Zeitkomponente aufgeteilten Impulse $p^2 = p_{\parallel}^2 + p_{\perp}^2$ und der Fehlerfortpflanzung nach Gauß folgt zunächst:

$$\Delta E = \frac{1}{m_e} \sqrt{(p_{\parallel} \Delta p_{\parallel})^2 + (p_{\perp} \Delta p_{\perp})^2}. \quad (4.4)$$

Die Unsicherheit bei der Berechnung von p_{\perp} (Gl. 3.7) basiert neben den konstanten Fehlern bei der Bestimmung der Flugstrecke S und des Extraktionsfeldes E auf dem Fehler bei der Flugzeitmessung t

$$\Delta p_{\perp} = \frac{m_e S}{t^2} + \frac{qE}{2} \Delta t. \quad (4.5)$$

Zusammen mit der Meßungenauigkeit des Ortes R als Abstand vom Detektormittelpunkt gilt für die parallele Impulskomponente:

$$\Delta p_{\parallel} = \sqrt{\left(\frac{R m_e}{t^2} \Delta t\right)^2 + \left(\frac{m_e}{t} \Delta R\right)^2}. \quad (4.6)$$

Über diese Gleichungen kann beispielsweise die Energieauflösung in Abhängigkeit der kinetischen Energie und des θ -Winkels als Variation zwischen p_{\parallel} und p_{\perp} berechnet werden. Abbildung 4.11 zeigt berechnete Werte für die Auflösung, wobei für das linke Bild (bis 5 eV kinetische Energie) eine Zeitauflösung von 0.3 ns angenommen ist (Anstiegsflanke des Photonenmaximums) und eine Ortsauflösung von 1.2 mm (Fokusgröße). Das rechte Bild ist mit 0.5 ns Flugzeitunsicherheit abgeschätzt und für kinetische Energien bis 100 eV. Je nachdem, ob eine Flanke (Fermi-Kante) oder schmale Struktur (z. B. Kernzustände) betrachtet wird, kann die Energieauflösung im Detail sich anders verhalten, wenn neben dem reinen Meßfehler zusätzlich verbreiternde Funktionen (Streuelektronen) wirken. Auch hängt das relative Auflösungsvermögen zum Teil sehr stark von der Rohpulsanalyse ab und davon, ob diese auf Ein- oder Zweielektronennachweise optimiert ist oder auf Einstellungen, welche die Homogenität der Detektorfläche über die Zeitsummenbreite an den Rändern beeinflussen.

Im Vergleich zu den durch Flugzeitspektroskopie erzielten Spektren ist ein Photoemissionsspektrum und die vergrößerte Fermi-Kante zur Bestimmung der Energieauflösung eines hemisphärischen

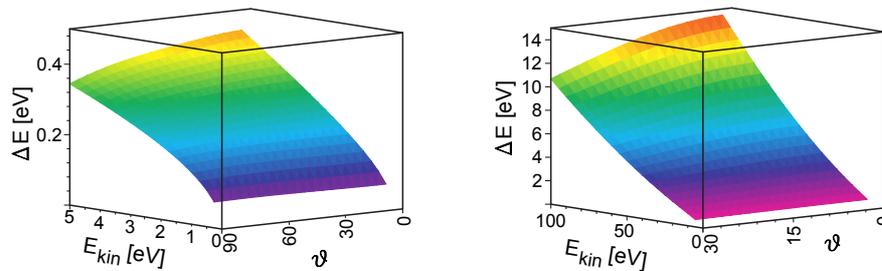


Abb. 4.11: Berechnete Energieauflösung für langsame Elektronen (links mit $\Delta t = 0.3 \text{ ns}$) und schnelle Elektronen (rechts mit $\Delta t = 0.5 \text{ ns}$). Um auf $\Delta E \approx 180 \text{ meV}$ zu kommen muß $\Delta t = 120 \text{ ps}$ und $\Delta R = 0.6 \text{ mm}$ angenommen werden.

Elektronenanalysators (Scienta SES-2002, SLS, PSI) in der darauffolgenden Abbildung (Abb. 4.12) gezeigt. Im mittleren Bild ist die Photoemission des gesamten Valenzbandes mit bereits bekannten Merkmalen (vgl. Abb. 4.5) von einer Messung bei $h\nu = 25$ eV zu sehen. Links sind die Daten mit der Veröffentlichung einer Messung von G. Panaccione aus dem Jahre 2005 verglichen, bei welcher allerdings einkristallines Silber untersucht worden ist, die Übereinstimmung der Kurven aber dennoch recht groß ausfällt. Obgleich die flugzeitspektroskopische Auflösung bei der höheren Anregungsenergie noch schlechter ausfällt und der Vergleich etwas indirekter Natur ist, liegt das Auflösungsvermögen hier bei gerademal 14 meV und dementsprechend klar zeichnen sich die Strukturen des Valenzbandes ab. Gemessen wurden Elektronen entlang der Normalen an einem durch Ionenbeschuss gereinigten, hochreinen, dicken, polykristallinen Silberstück bei 17 K und 45° Einfallswinkel des Lichts. Aufgenommen wurden zwei Durchläufe (sweep), bei denen jeweils die kinetische Energie der gemessenen Elektronen in 20 meV-Abständen von 22 eV schrittweise auf 5 eV reduziert wurde und jede Energiestufe etwa 100 ms lang gemessen wurde. Die schlitzförmige Eintrittsöffnung der elektrostatischen Analysatorlinse bildet den θ -Winkel von -5.5° bis 7.3° auf ein 40 mm großes MCP mit nachfolgendem Phosphorschirm und CCD-Kamera zur Intensitätsbestimmung ab. Die gesamte Messung dauerte ungefähr drei Minuten und lieferte 23 Millionen Ereignisse, wobei diese nicht genau einzelnen Elektronen entsprechen und mit einem Skalierungsfaktor verrechnet werden müßten. Streng genommen handelt es sich bei dem gezeigten Spektrum nicht um eines, bei welchem nur senkrecht emittierte Elektronen gemessen wurden, es sind vielmehr alle Elektronen zwischen -5.5° und 7.3° aufsummiert worden, wobei die Schlitzbreite etwa ein bis zwei Grad betrug.

In der nachfolgenden Abbildung 4.13 ist das gezeigte Spektrum nochmals mit vollständiger Energieachse dargestellt (blaue Linie). Da nachgewiesene Elektronen eine wählbare Mindestenergie (pass energy) benötigen, um durch das Linsensystem des hemisphärischen Detektors zu gelangen, fehlen im Spektrum die unteren fünf Elektronenvolt. Zum Vergleich dazu ist das Resultat einer flugzeitspektroskopischen Messung bei 35 V Absaugspannung und gleicher Anregungsenergie am Silberfilm dargestellt. Die $4d$ -Band-Flanke bei 17 eV ist um etwa 1 eV breiter als bei der hochauflösenden Messung mit dem hemisphärischen Analysator und die Struktur des Valenzbandes ist

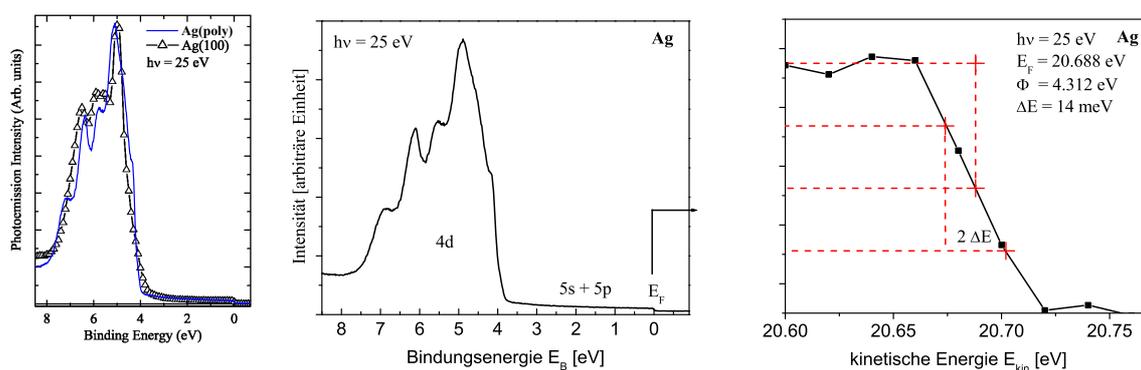


Abb. 4.12: Mitte: Photoemissionsspektrum eines hochreinen Silberstücks bei $h\nu = 25$ eV mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator (Scienta SES-2002) an der SLS gemessen. Das linke Bild (schwarz, Dreiecke) ist entnommen aus Panaccione (2005) und überlagert mit der eigenen Messung (blau). Zur Berechnung der Auflösung wird im rechten Bild die Fermi-Kante vermessen. $E_F = 20.688 \pm 0.16$ eV, Austrittsarbeit von $\Phi = 4.312$ eV. Die temperaturbedingte Aufweichzone der Fermi-Funktion beträgt $\Delta E_T = 2k_B T = 3$ meV bei einer Proben temperatur von 17 K.

weitestgehend verwaschen, weshalb die Auflösung hier mit mindestens 700 meV anzugeben wäre. Die Analyse von senkrecht emittierten Elektronen in einem Vollkegel von 7° Öffnungswinkel ergab 3000 Ereignisse pro gleichem Zeitabschnitt von drei Minuten, und somit einen Wert, der um einen Faktor 1000 kleiner ist, als der entsprechende des hemisphärischen Analysators. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Raumwinkelgröße müssen also etwa 10^5 mal mehr Elektronen und Photonen im Experiment mit der Scienta gegenwärtig gewesen sein.

Im rechten Diagramm der Abbildung 4.13 erscheint nochmals das besprochene Spektrum, dieses Mal logarithmisch skaliert, neben zwei weiteren Messungen bei sehr viel höheren Anregungsenergien. Die drei Spektren sind so aufeinander normiert, daß die Valenzbandemissionen jeweils gleich erscheinen. Dabei ist beispielsweise an den drei Markierungen bei 10 eV zu erkennen, wie der allgemeine Untergrund, der in der Hauptsache den Streuprozessen zuzuordnen ist, zunehmend größer wird. Gilt es daher, einen Prozeß zu untersuchen, welcher im Zusammenhang mit dem Valenzband oder der Fermi-Kante steht, so kann es dabei durchaus ausschlaggebend sein, wie groß die Gesamtzahl aller gemessenen Ereignisse ist, da der Hauptteil aller Elektronen verworfen werden muß. Die Valenzbandintensitätsausbeute – oder auch der Wirkungsquerschnitt – wird also mit steigender Anregungsenergie schlechter, und auch die Nachweiswahrscheinlichkeit aufgrund der geometrischen Abdeckrate wird kleiner, so daß zusammengenommen ein echtes Problem entsteht, wenn statistisch seltene Fälle nahe der Fermi-Kante gemessen werden sollen.

Die mittlere freie Weglänge (Abb. 1.24) ist zwischen 30 eV und 100 eV minimal und wird erst bei mehreren hundert Elektronenvolt wieder deutlich größer. Im Vergleich zur Eindringtiefe des anregenden Lichts (siehe Tabelle 4.2) fällt die mittlere freie Weglänge angeregter Elektronen mit weniger als einem Nanometer in allen Fällen deutlich kleiner aus³. Normalerweise wird die Eindring-

³Im Vergleich dazu ergab die RBS-Analyse (Abb. 2.39) eine variable Schichtdicke des Silberfilms von 20 nm – 50 nm, womit die Eindringtiefe innerhalb der Silberschicht liegt. Aber auch die XPS-Messung bei etwa 1500 eV (Abb. 2.38) zeigte in der Hauptsache nur Ag-Reaktionen.

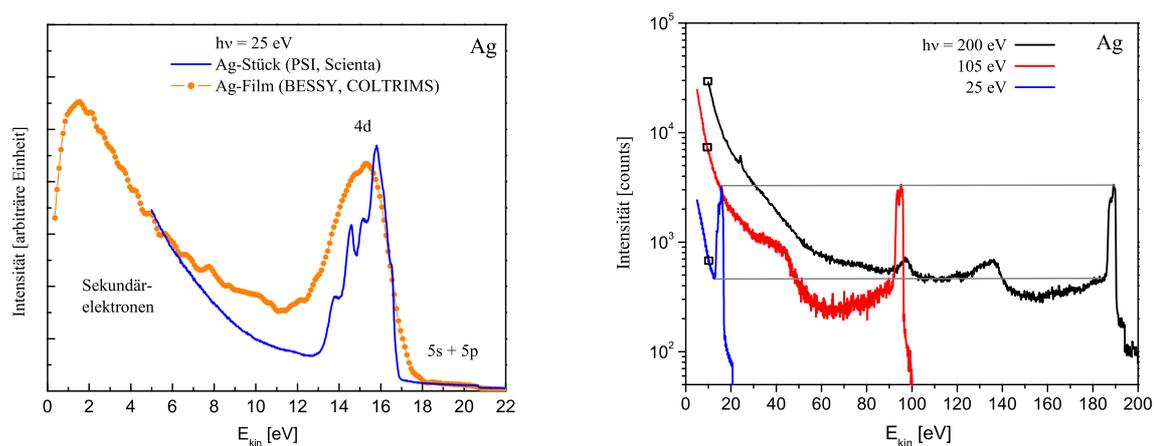


Abb. 4.13: Links: Photoemissionsspektren zweier polykristalliner Silberproben bei $h\nu = 25$ eV, wobei die bei $E_{kin} = 0$ eV beginnende Kurve (orange) mit dem COLTRIMS-Aufbau am BESSY und die bei 5 eV beginnende (blau) mit einem hemisphärischen Analysator (Scienta SES-2002) am PSI aufgenommen worden ist. Rechts: Eine Meßreihe bei drei verschiedenen Photonenenergien, normiert auf die Höhe des Valenzbandes – die 25 eV-Kurve (blau) ist mit der im Bild links identisch.

tiefe der Photonen tendenziell mit steigender Anregungsenergie größer, jedoch verhält sich dies bei kleinen Lichteinfallswinkeln ($i < 40^\circ$) und Energien von weniger als 100 eV genau andersherum. Während das Licht im Mittel bei 100 eV nur etwa 60 % der Eindringtiefe von 30 eV Anregungsenergie erreicht, verringert sich die mittlere freie Weglänge gleichzeitig im größeren Maße auf etwa 40 % des Vergleichswertes bei 25 eV, was eine größere Streuwahrscheinlichkeit erklärt (betrachtet werden Elektronen aus dem $4d$ -Band, deren Energie vor der Anregung 4 eV unterhalb des Fermi-Niveaus liegen). Zusätzlich werden bei 100 eV Anregungsenergie durch die Emission von Kernzuständen aus der N-Schale ($E_B(4p_{1/2}) = 63.7$ eV und $E_B(4p_{3/2}) = 58.3$ eV) Elektronen mit kinetischen Energien um 40 eV erzeugt, die ihrerseits wieder Streuprozessen unterliegen, was die absolute Vergleichbarkeit der beiden Messungen einschränkt. Bei 200 eV Anregungsenergie ist weiterhin der $4s$ -Kernzustand ($E_B = 97$ eV) im Spektrum zu beobachten.

z_p [nm]	30 eV	100 eV	200 eV	1500 eV
20°	5	3	37	110
45°	6	14	90	240
90°	7	22	126	340

Tabelle 4.2: Werte in Nanometer für die Eindringtiefe z_p von Licht in Silber für verschiedene Anregungsenergien und Einfallswinkel (90° entspricht der Normalen; bei der Eindringtiefe ist die Intensität auf den Wert $1/e$ der Ausgangsintensität abgefallen). [XRa]

Die schwindende Valenzbandemission

In den Bildern 4.14 ist eine Abfolge von einzelnen Messungen mit in gleichmäßigen Abständen von 10 eV wachsenden Anregungsenergien gezeigt. Dabei sind in beiden Darstellungen die winkelintegrierten Photoemissionsspektren so aufeinander normiert, daß die jeweilige maximale Intensität, das heißt das Sekundärelektronenmaximum, dieselbe Höhe aufweist. In beiden Diagrammen wird deutlich, wie das spektrale Gewicht der Valenzbandemission immer weiter abnimmt. Bei der flugzeitspektroskopischen Photoemissionsmessung ist das insofern ein unglücklicher Zusammenhang, als daß bei begrenzter Aufnahmezeit stets das spektrale Gesamtgewicht erfaßt werden muß, auch wenn nur kleinere Bereiche der Spektren von Interesse sein sollten. Verschiedene Effekte können zu diesem Verhalten beitragen: die bereits diskutierte Detektorabdeckung Abb. 4.6, eine natürliche Verbreiterung und das sinkende Auflösungsvermögen des Detektors.

Eine natürliche Bandemissionsverbreiterung kann entstehen, wenn nur mit einem bestimmten reziproken Gittervektor der Impulsaustausch mit dem Kristall stattfindet und insbesondere winkelintegrierte Messungen bei niedrigen Anregungsenergien (unterhalb 1 keV) betrachtet werden. Die ersten Gittervektoren berechnen sich mit der Gitterkonstanten $a(\text{Ag}) = 4.09$ aus dem Vorfaktor $2\pi/a$ und verschiedenen exemplarisch aufgeführten Kombinationen ganzzahliger Werte der Impulskoordinaten und erreichen schnell Energieäquivalenzen über 100 eV: $G_{100} = \sqrt{1}$, $G_{110} = \sqrt{2}$, $G_{111} = \sqrt{3}$, $G_{200} = \sqrt{4}$, $G_{210} = \sqrt{5}$, $G_{211} = \sqrt{6}$, $G_{220} = \sqrt{8}$ und so weiter. Mit einem festen Impulsvektor und steigender Photonenenergie kann dann, an der Fermi-Kante angefangen, das Valenzband bis immer größere Bindungsenergien ins Vakuum abgebildet werden, bis das Minimum im Emissionsspektrum das Bandende bei V_0 (Bottom of Band) erreicht ist. Abbildung 4.15 zeigt im linken Bild zunächst ein solches Verhalten, indem Messungen von Koyama und Smith mit einem einfachen Modell, welches rechteckige Energieverteilungskurven (**E**nergy **D**istribution **C**urves) errechnen läßt, verglichen werden (gestrichelte Linien). Die Breite der rechteckigen Energieverteilungsfunktionen

variiert mit der Wurzel der Anregungsenergie:

$$E_{\max} - E_{\min} = E_F - \frac{(\hbar\nu - E_G)^2}{4E_G} \quad (4.7)$$

mit der Energie eines reziproken Gittervektors $E_G = \hbar^2 G^2 / 2m$ und der maximalen Anfangszustandsenergie $E_{\max} = E_F$ bei konstanter Elektronenenergieverteilung für Metalle mit freien Elektronen. Der für jede Photonenenergie gemessene Wert für die Unterkante der Valenzbandemission kann dann in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt (Abb. 4.15 rechts, Punkte) und mit der Abbildung des reinen Impulsvektors $E_{\min} = (\hbar\nu - E_G)^2 / 4E_G$ verglichen werden (durchgezogene Linien), was im publizierten Fall zu einer recht guten Übereinstimmung führt.

Wird selbiges Verfahren auf die in den Bildern 4.14 gezeigte Meßfolge angewendet, so entsteht dabei das in der Abbildung 4.16 links gezeigte Diagramm, welches auch hier zu einer ähnlich guten Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment führt. Allerdings scheint selbiges nicht für den mit dem hemisphärischen Analysator gewonnenen Datensatz zu gelten, welcher bereits in der Abbildung 4.13 rechts gezeigt war und im nebenstehenden Bild (in 4.16) bezogen auf die Bindungsenergie im Valenzbandemissionsbereich nochmalig betrachtet werden kann. Da sich hier die Bandemission mit zunehmender Photonenenergie nicht verbreitert, bleiben die Werte für ihre unteren Enden konstant, so daß im Diagramm rechts die eingetragene Gerade entsteht. Anstatt an dieser Stelle weiter auf die Unterschiede zwischen direkten und indirekten Übergängen (Direct- bzw. Indirect-Transition) einzugehen, lohnt ein Blick auf das energieabhängige Auflösungsvermögen des Flugzeitspektrometers.

Viele Spektren lassen erkennen, daß sich eigentlich scharfe Strukturen breiter als erwartet in den Meßdaten widerspiegeln. Werden beispielsweise die von Streulicht verursachten Ereignisse näher betrachtet, so läßt sich in der Flugzeitverteilung im Diagramm 4.17 links eine Sockelbreite von nahezu vier Nanosekunden feststellen. Die Lichtpulsdauer der Synchrotroneinrichtung ist mit 20 ps dabei unbedeutend – am Synchrotron SRC kann die Lichtpulsdauer hingegen über eine Nanosekunde be-

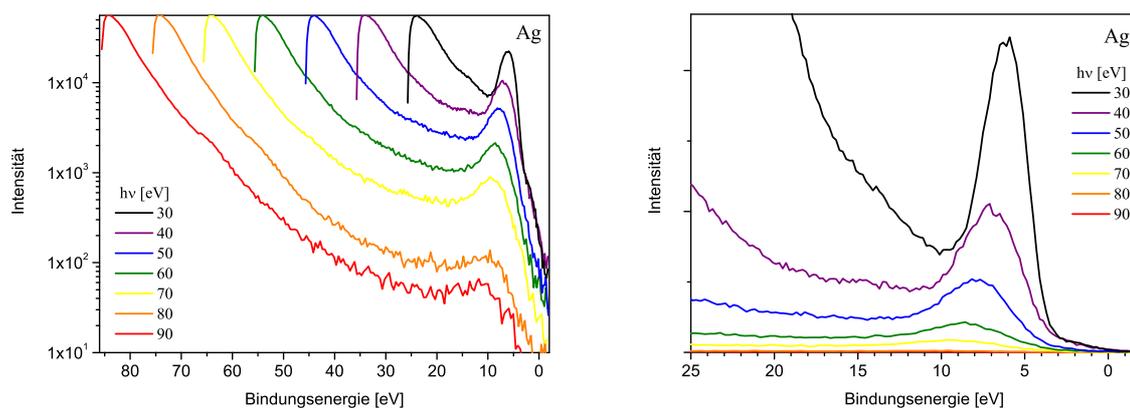


Abb. 4.14: Winkelintegrierte Messungen am Silberfilm mit wachsender Anregungsenergie, normiert auf das Sekundärelektronenmaximum und bezogen auf die Bindungsenergie. Das rechte Bild zeigt die Region um die Valenzbandemission als Bildausschnitt des linken Diagramms mit linear skaliertem Ordinaten. Die photoelektrische Abbildung des Valenzbandes verschwindet mit steigenden Anregungsenergien zunehmend. Die Verbreiterung ist zum Teil auf den Abbildungsprozeß durch einen konstanten Impuls zurückzuführen.

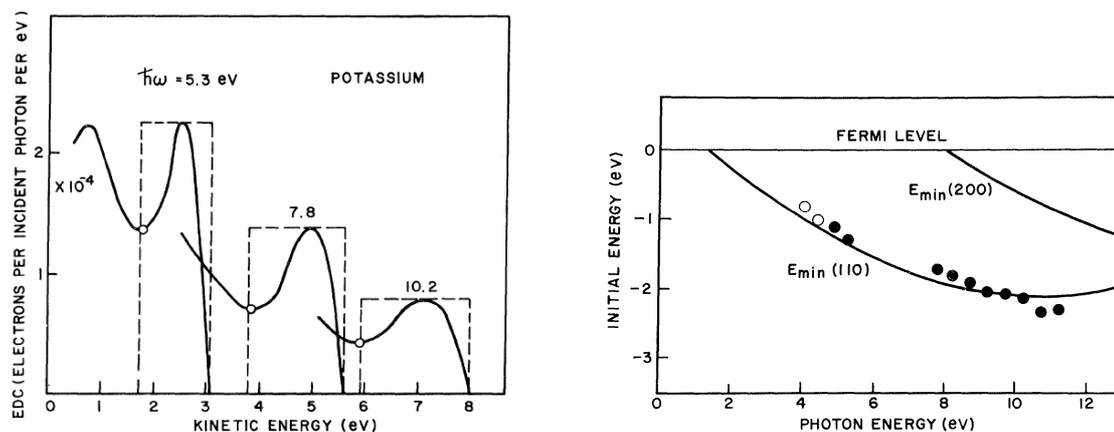


Abb. 4.15: Die Energieverteilung der Zustandsdichte (Energy Distribution of the Joint Density Of States) für fast freie Elektronen eines Metalls zeigt dem einfachen Modell nach bei der direkten Photoemission (Direct Transition) eine rechteckige Abbildung eines Energiebandes, wobei die Breite des Rechtecks von der Photonenergie abhängig ist. Das linke Bild zeigt dieses Verhalten für winkelintegrierte Messungen an polykristallinem Kalium. Rechts ist die Breite der Valenzbandemission aufgetragen gegen die Photonenergie dargestellt sowie die Funktionen $E_{\min} = (h\nu - E_G)^2 / 4E_G$ für G_{110} und G_{200} , verschoben um $V_0(K) = 2.12 \text{ eV}$ (entnommen aus Koyama u. Smith (1970)).

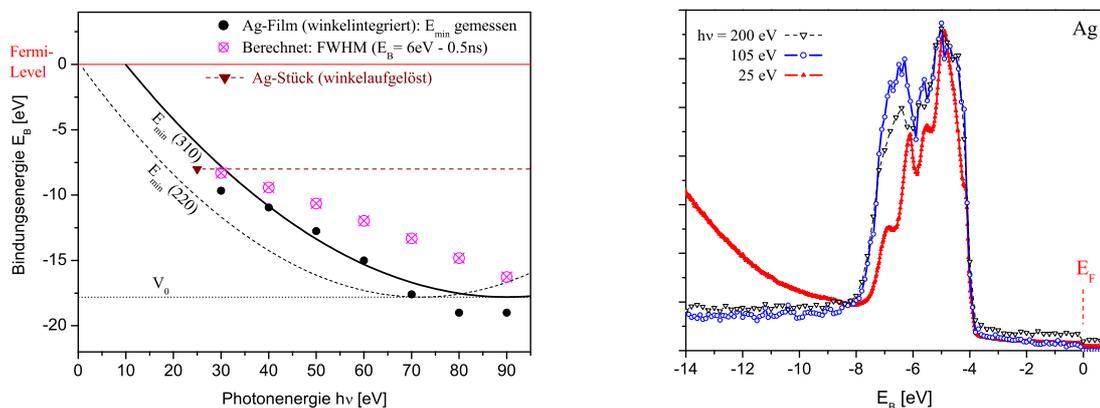


Abb. 4.16: Links: photonenergieabhängige Verbreiterung des Valenzbandes. Die schwarzen Meßpunkte entsprechen den Bindungsenergien am unteren Ende der Valenzbandemission aus den Messungen in Abbildung 4.14. Außerdem eingezeichnet sind die Kurven $E_{\min} = (h\nu - E_G)^2 / 4E_G$ für die beiden reziproken Gittervektoren G_{220} (unterbrochene Parabel) und G_{310} (durchgezogene Parabel), welche um den Betrag des inneren Potentials $V_0(\text{Ag}) = 17.8 \text{ eV}$ verschoben sind. Im Gegensatz zur winkelintegrierten Einzelphotonen-COLTRIMS-Messung zeigt die winkelselektierte Messung bei hohem Fluß (Meßpunkte aus dem Bild rechts) mit einem hemisphärischen Analysator keine Valenzbandverbreiterung.

tragen. Vier Nanosekunden entspräche einer Wegdifferenz zwischen Quelle und Detektor von 1.20 m, was als Ursache der hohen Sockelbreite ebenfalls als unrealistisch einzuschätzen ist, da das Spektrometer nur 5 cm Länge aufweist. Andere Versuche mit Photonen, gepackt in ultrakurze Lichtpulse, zeigen Verteilungsbreiten von weniger als 200 ps, und bevor die Ursachen für diesen Unterschied im nächsten Abschnitt näher erläutert werden, soll zunächst mit einer Unschärfe von einer Nanosekunde die damit im Zusammenhang stehende Verbreiterung einer scharfen Emissionslinie berechnet werden. Dafür ist im ersten Schritt die Flugzeit für eine unendlich scharfe kinetische Energie von $E_{kin} = h\nu - 10 \text{ eV}$, entsprechend der Emission aus der Mitte des d -Bandes bei niedrigen Energien, berechnet worden. Anschließend wurde einmal von diesem Wert eine halbe Nanosekunde subtrahiert und einmal eine halbe Nanosekunde hinzuaddiert und die beiden neuen Flugzeiten wieder in kinetische Energien zurückgerechnet, wobei diese dann als Halbwertsbreiten von berechneten Gauß-Funktionen zum Einsatz kamen (die Asymmetrie zwischen den jeweils schnelleren und langsameren Elektronen fällt dabei gering aus). Das rechte Diagramm zeigt die so entstandenen Verteilungsfunktionen, deren Höhen weiterhin so gewählt sind, daß sie auf der Ordinate die Flugzeiten aus dem ersten Rechenschritt wiedergeben. Eine passende Funktion durch die verschiedenen Maxima ergäbe dann wieder eine Parabel, welche die Energie-Flugzeit-Beziehung verbildlichte. Abgesehen von den Maximalwerten der Gauß-Funktionen und ihre gedachte Verbindungsparabel ist die Ordinate unphysikalisch und muß als lineare Intensitätsskala mit beliebiger Einheit betrachtet werden, so daß der Vergleich zu den gemessenen Valenzbandemissionen gewährleistet ist. Im Diagramm 4.16 links sind noch die Resultate der zu niedrigeren Energien verschobenen Unschärfe eingetragen (gekreuzte Kreise), d. h. der Energiewert für $E(h\nu - 10 \text{ eV} - 0.5 \text{ ns})$, was dem Betrag der unteren Halbwertsbreite entspricht – die Meßpunkte (ausgefüllte Kreise) sitzen nicht notwendigerweise auch auf der halben Höhe der jeweiligen Maxima; die Valenzbandemission (4d) entspricht keiner unendlich schar-

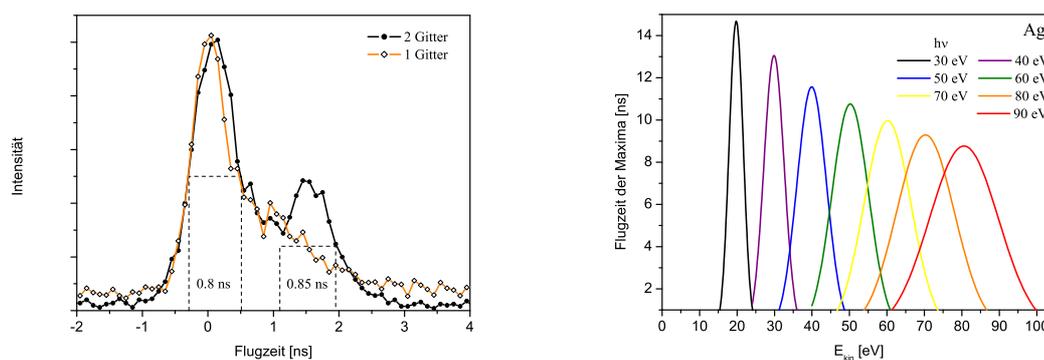


Abb. 4.17: Links: der „Photonenpeak“ zur Abschätzung der Zeitauflösung ist Ereignissen zuzuordnen, die durch gestreute Photonen direkt auf den MCP ausgelöst werden und daher eine Flugzeit von Null aufweisen (bei einer perfekten Strahlführung durch die Kammer und durch das Spektrometer sollte der Photonpeak ganz verschwinden, da von einer sauberen und glatten Kristalloberfläche keine Photonen Richtung Detektor gestreut werden; das zweite Maximum bei etwa 1.5 ns wird durch Photoemission am zweiten Gitter ausgelöst). Rechts: wird die Zeitauflösung mit einer Nanosekunde abgeschätzt, so läßt sich die Breite eines hypothetischen scharfen Maximums bei $E_B \approx 6 \text{ eV}$ ($\Phi \approx 4 \text{ eV}$), entsprechend der d -Bandemission, berechnen. Die jeweiligen Maxima der Gaußverteilungen liegen bei den Energien $h\nu - E_B - \Phi = h\nu - 10 \text{ eV}$ und entsprechen den Flugzeiten auf der Ordinate – für andere Bereiche der Gaußverteilungen gilt ausschließlich die Energieachse, wobei die Ordinate dann als Intensitätsverteilung interpretiert werden kann.

fen Energielinie bei 6 eV Bindungsenergie, sondern weist eine auf sämtliche Messungen bezogene Mindestbreite von 4 eV auf, so daß zusammengenommen eine schlechte Auflösung im Bereich einer Nanosekunde die beobachtete Verbreiterung ebenfalls gut zu erklären vermag.

Zuletzt sei noch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß im Falle von niederenergetischen Strahlungsanteilen (vgl. den Abschnitt um Abb. 2.25) harmonischer oder kontinuierlicher Natur, ebenfalls eine relative Schwächung von hochenergetischen Photoelektronen zu beobachten wäre. Solche Anteile könnten besonders jenseits der angegebenen Strahlrohrgrenze (55 eV)⁴ ins Gewicht fallen.

4.1.3 Untergrund

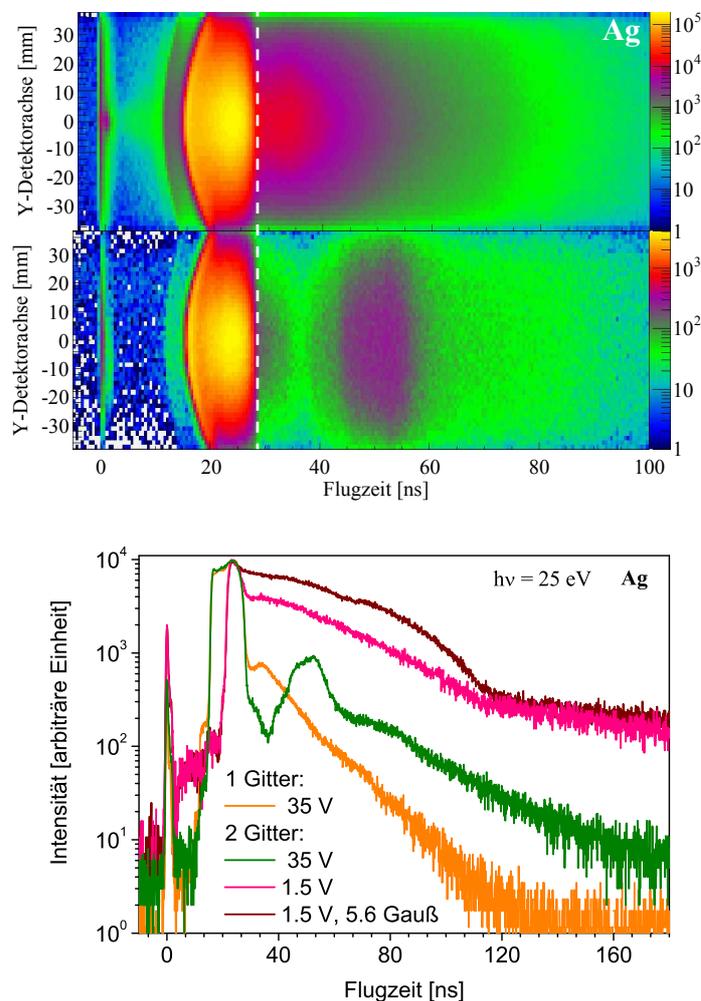
Ein laufender Detektor liefert immer eine relativ konstante Dunkelmeßrate, die bereits im Abschnitt 3.1 behandelt worden ist, und auf die hier nicht näher eingegangen wird, da diese lediglich einen konstanten Untergrund verantwortet, welcher erstens nur gering ausfällt und zweitens aufgrund seiner Konstanz keine künstlichen Strukturen hervorrufen wird. Dieser Abschnitt widmet sich den zuvor betitelten unkontrollierten Elektronen.

Es ist festzustellen, daß unter allen gewählten Versuchsbedingungen beim Durchführen der Photoemissionsexperimente mit dem Flugzeitspektrometer stets auch Elektronen nachgewiesen werden, deren Flugzeiten länger sind, als es rein rechnerisch erlaubt wäre. Denn tritt ein Elektron mit minimal möglicher Energie ($E_{kin} = 0$ eV) aus der Probe und wird vom bestehenden homogenen Extraktionsfeld beschleunigt, resultiert daraus eine obere Flugzeitgrenze von etwa 29 ns. Abbildung 4.18 zeigt anhand der unterschiedlichen Feldgeometrien, daß es sich bei diesem Untergrund tatsächlich um Elektronen handelt, deren Ursprungsort und -zeit folglich es zu klären gilt, da sie in einem komplizierten Zusammenhang mit dem Synchrotronlicht zu stehen scheinen und jedenfalls keineswegs rein zufällig registriert werden.

Im Bild 4.18 oben ist ein typisches Flugzeitspektrum in Abhängigkeit von einer Ortskoordinate gezeigt, in welchem ausschließlich der jeweils erste bzw. der einzige Treffer innerhalb eines Ereignisses berücksichtigt wurde. Dabei ist ein homogenes Extraktionsfeld durch das Anlegen eines Potentials von 35 V auf dem spektrometerabschließenden Gitter nach 4.87 cm Flugstrecke realisiert worden, wodurch sich eine obere Flugzeitgrenze, markiert durch die weiße unterbrochene Linie, von etwa 29 ns errechnet. Hinter dieser Grenze sind nicht aus dem Bereich der Probe kommende Sekundärelektronen nachgewiesen worden, deren häufigstes Erscheinen sich bei 34 ns wiederfindet. Werden diese in Zusammenhang mit dem Maximum der echten Elektronenverteilung bei 24 ns gebracht, so ergibt sich daraus eine relative Flugzeit von 10 ns. Unter der Annahme, daß diese nachgewiesenen Sekundärelektronen durch Einschläge von Primärelektronen auf dem Gitter verursacht worden sind, wodurch rückwärtsgestreute Sekundäremissionen auftreten, die im Spektrometer nach der halben relativen Flugzeit eine Richtungsänderung bezüglich der Flugzeitachse erfahren, folgt daraus eine kinetische Startenergie der Sekundärelektronen von beispielsweise $E_{kin}(90^\circ) = 1.2$ eV oder $E_{kin}(30^\circ) = 5$ eV – 90° entspricht dabei der Normalen auf dem Gitter. Elektronen in diesem Energiebereich entsprechen wiederum typischen Sekundärelektronenenergien bei der Photoemission, da in diesem Bereich die mittlere freie Weglänge im Festkörper recht groß ist und folglich angeregte Elektronen im Gitter, hier durch Elektronenstöße der Primärelektronen, am wahrscheinlichsten zur Oberfläche gelangen und aus dieser austreten können. Die kinetische Energie der am häufigsten auftretenden Primärelektronen liegt am Gitter bei etwa $2 + 35$ eV und wäre damit für den beschriebenen Prozeß vollkommen ausreichend.

⁴Anderen Quellen nach zu urteilen, weisen NIM-Anordnungen mit sphärischen Spiegeln bereits ab 35 eV deutlich schlechtere Strahleigenschaften auf.

Abb. 4.18: Flugzeitspektren von Silber mit Untergrund bei $h\nu = 25\text{ eV}$ mit logarithmischer Intensitätsskalierung. Oben: mit einem Gitter als Spektrometerabschluß (35 V); unten: ein zweites Gitter (30 V) direkt vor den MCP verzögert hauptsächlich Elektronen, die in dieser Region entstanden sind und nicht durch die 35 V Absaugspannung bereits beschleunigt wurden (s. Abb. 2.11). Das eigentliche Flugzeitspektrum liegt zwischen 15 ns und 29 ns; der etwa 3 ns breite Streifen vor dem eigentlichen Flugzeitspektrum (beginnend bei 15 ns) ist auf Elektronenemissionen der nächst höheren harmonischen Strahlung zurückzuführen. Ganz unten ist die jeweilige Projektion auf die Flugzeitachse der Messung mit einem Gitter (orange, 11.2% Anteil hinter der maximalen Flugzeit) und zwei Gittern (grün, 19.5% Anteil) gezeigt. Zusätzlich sind noch zwei weitere Messungen bei niedrigem Absaugfeld (1.5 V auf beiden Gittern) normiert auf das Intensitätsmaximum eingetragen.



Der für am Gitter startende Elektronen am weitesten entfernte Umkehrpunkt ist die parallel sitzende, geerdete Anfangsplatte des Spektrometers im Abstand von 4.87 cm. Sekundärelektronen, die dieser Grenze sehr nahe kommen, müssen eine der angelegten Spannung äquivalente Startenergie von 35 eV aufweisen und benötigen zum zweimaligen Durchlaufen dieser Strecke eine relative Flugzeit von $2 \cdot 28\text{ ns}$. Solche schnellen Sekundärelektronen können nur von Primärelektronen erzeugt werden, deren anfängliche Energie größer ist als die Austrittsarbeit am Gitter ($\approx 5\text{ eV}$), woraus sich eine spätmögliche Startzeit von 19 ns absolute Flugzeit errechnet, und folglich eine Gesamtflugzeit von maximalen 75 ns resultiert. An dieser Stelle taucht im Flugzeitspektrum tatsächlich eine schwach ausgeprägte Kante auf, die sich im genannten Bild durch eine Farbänderung abzeichnet. Alle später nachgewiesenen Ereignisse sind auf kompliziertere Prozesse, wie beispielsweise Mehrfachstreuungen oder Emissionen aus den ringförmigen Kupferplatten, innerhalb des Spektrometers zurückzuführen.

Aufgrund der Tatsache, daß der von unkontrollierten Elektronen verursachte Untergrund nicht erst jenseits der oberen Flugzeitgrenze Präsenz zeigt, sondern auch den erlaubten Bereich in einer

unbekanntem Weise beeinflusst, ist in den Experimenten ab 2008 ein zusätzliches Gitter direkt vor den Microchannel Plates zum Einsatz gekommen. Das untere Bild (4.18) zeigt ein vergleichbares Experiment mit einem weiterhin 35 V großen Potential zur Erzeugung des homogenen elektrostatischen Extraktionsfeldes nach gleichgebliebener 4.87 cm langer Flugstrecke und dem hinzugefügten Verzögerungsfeld von -12 V/cm , umgesetzt durch ein Potential von 30 V auf dem 4.2 mm entfernten zweiten Gitter. Der Ort des Detektors und die Nachbeschleunigung um ungefähr 200 eV zur Erhöhung der Detektionseffizienz ist dabei unverändert geblieben (Abb. 2.11).

Durch die vorgenommenen Änderungen werden die unkontrollierten Elektronen im Vergleich zu den primären Ereignissen sichtlich verzögert. Entstandene Sekundärelektronen durch Stöße am ersten Gitter können unter den neuen Bedingungen nur noch den Detektor erreichen, wenn ihre Austrittsenergie größer ist als 5 eV (genaugenommen muß ihr Impulsanteil parallel zur Spektrometerrachse größer sein als 0.6 a.u.). Solche Elektronen können in der Hauptsache von Primärelektronen zu Zeitpunkten zwischen 15 ns und 19 ns erzeugt werden. Die relative Flugzeit eines senkrecht vom ersten Gitter startenden, 5.1 eV schnellen Sekundärelektrons beträgt 21 ns im Spektrometer (Umkehrpunkt nach 7 mm) und etwa 6 ns zwischen den beiden Gittern, womit zusammengenommen eine Gesamtflugzeit zwischen 42 ns und 46 ns gemäß der Anstiegsflanke im Bild entsteht. Auf der anderen Seite können nun auch aus dem zweiten Gitter sekundäre Elektronen herausgelöst werden. Ein so entstandenes 1 eV langsames Elektron kann durch das eigentliche Verzögerungsfeld nun in Richtung des ersten Gitters beschleunigt werden, durch dieses Hindurchtreten (4 ns), im Spektrometer seine Flugrichtung umkehren ($2 \cdot 11 \text{ ns}$) und schließlich durch das Verzögerungsfeld wieder abgebremst (4 ns) bis auf den Detektor gelangen, wodurch seine relative Gesamtflugdauer 30 ns beträgt. Auf diese Weise entsteht eine Art verzögertes Abbild der eigentlichen Flugzeitverteilung, das zusätzlich in Abbildung 4.19 für ein anderes Beispiel gezeigt ist (markiert mit B und C), bei welchem nur sehr langsame Primärelektronen erzeugt werden (vgl. Abb. 4.1, 4.2 und 4.4). Der mit A gekennzeichnete Bereich ist vielleicht inelastisch gestreuten Elektronen zuzuordnen, die trotz eines Energieverlustes und geringer Richtungsänderung noch relativ schnell auf die MCP-Oberfläche beschleunigt werden. Zuletzt kann noch die maximale Flugzeit dieses Prozesses berechnet werden, welche wieder durch den weitentferntesten Umkehrpunkt gegeben sein wird. Ein am zweiten Gitter mit 30 eV kinetischer Startenergie herausgelöstes Elektron wird in nur etwa einer Nanosekunde das erste Gitter mit dann auf 35 eV beschleunigter Bewegungsenergie passiert haben und die bereits bekannten vollen 28 ns bis zu seinem Umkehrpunkt benötigen. Es resultieren relative Flugzeiten für Elektronen aus dem ersten Gitter von etwa 57 ns und für Elektronen aus dem zweiten Gitter von 58 ns, welche die mit den beiden Pfeilen gekennzeichneten Linien um 83 ns absolute Flugzeit verursachen. Das würde gleichzeitig bedeuten, daß der Entstehungszeitpunkt zwischen 24 ns und 27 ns läge, in welchem Primärelektronen fallen, deren kinetische Startenergie kleiner als 1 eV ursprünglich nur gewesen sein kann, woraus zu schließen wäre, daß keine Austrittsarbeit an den Gittern verrichtet worden ist, sondern vielmehr das ursprüngliche Elektron rückwärts gestreut wurde. Die Tatsache, daß die beiden mit Pfeilen markierten Flugzeiten gegenüber ihrer zeitlichen Umgebung eine erhöhte Intensität aufweisen, spricht sogar dafür, daß in einem gewissen Energiebereich die elastische Streuung mit größerer Wahrscheinlichkeit auftritt als die inelastische.

Der Anteil des Untergrundes an der gemessenen Gesamtintensität beträgt typischerweise zwischen 15 % und 20 %. Da die verwendeten Gitter eine optische Transmission von etwa 80 % aufweisen, müßte demnach ein weiterer Anteil von den Gittern geschluckt werden. Auch Versuche ohne Gitter zeigen einen sehr ähnlich gearteten Untergrund, und es sei dahingestellt, ob dieser auch tatsächlich auf Streuprozesse an der Oberfläche des Microchannel Plates zurückgeführt wer-

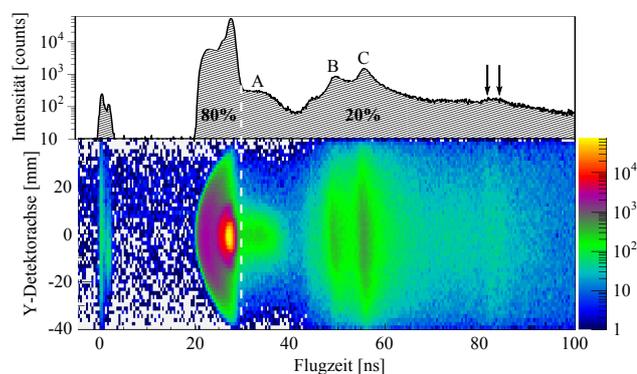


Abb. 4.19: Flugzeitspektrum von Silber mit Untergrund bei $h\nu = 4.5$ eV, 35 V auf dem ersten Gitter und 30 V auf dem zweiten Gitter. Das eigentliche Flugzeitspektrum liegt zwischen 20 ns und 30 ns; bei 0 bis 5 ns sind Photonenergebnisse in unmittelbarer Detektornähe zu beobachten; jenseits von 30 ns liegen hauptsächlich Elektronen, die am Gitter rückgestreut wurden bzw. rückwärtsgerichtete Elektronen aus diesem herausgelöst haben.

den kann, wie es dem Anschein nach der Fall ist. Abbildung 4.20 zeigt eine solche Messung an einer saubereren Cu(111)-Oberfläche, bei 125 eV Anregungsenergie und einem 120 V großen Absaugpotential an der MCP-Oberfläche. Die Flugstrecke beträgt 10.7 cm und der Einfallswinkel des Synchrotronlichts 45° . Ein homogenes Magnetfeld von 11 Gauß, parallel zur Spektrometerachse ausgerichtet, vergrößert die Thetawinkelakzeptanz der nachgewiesenen Elektronen. Neben der sich direkt an das Ende der Primärelektronen anschließenden diffusen Sekundärelektronenverteilung, welche sich nach allen bisherigen Erkenntnissen noch weit in den erlaubten Bereich erstreckt und deren Ausläufer im Bild 4.19 mit *A* gekennzeichnet waren, ist außerdem eine reproduzierte Signatur der Primärelektronenverteilung bei etwa 90 ns erkennbar. Die errechnete Obergrenze für elastisch gestreute Elektronen am Detektor, gegeben durch die vom Spektrometer begrenzten Umkehrpunkte, beträgt 60 ns relative Flugzeit, womit sich die gekrümmte Kante bei 90 ns in Bezug zur magnetfeldgebogenen Verteilung nahe des Knotenpunktes am Ende des erlaubten Bereiches zwischen 25 ns und 30 ns setzen läßt, während die durch langsame Elektronen verursachte diffuse Verteilung bei kürzeren Flugzeiten liegt und folglich inelastischen Streuprozessen zuzuordnen wäre.

In der Abbildung 4.21 ist links der Verzögerungseffekt durch das zweite Gitter an winkelintegrierten Primärelektronen gezeigt. Normiert auf die $4d$ -Valenzbandemission weisen die Messungen mit dem zweiten Gitter (grüne Punkte) im Vergleich zu denen mit nur einem Gitter (braune Vier-

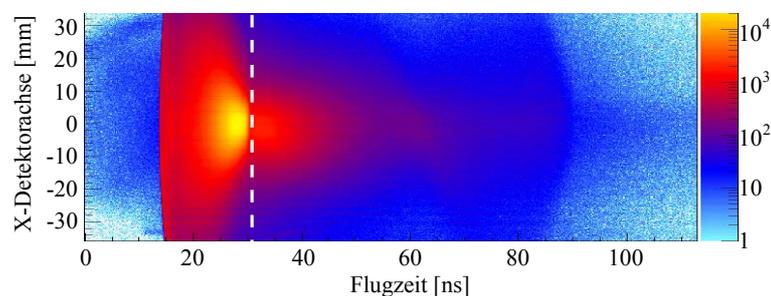


Abb. 4.20: Flugzeitspektrum für einen entsprechenden Aufbau ohne Gitter (120 V Absaugspannung durch die MCP-Oberfläche, 10.7 cm Flugstrecke, 11 Gauß Magnetfeld, $h\nu = 125$ eV, Cu(111)-Probe). Auch hier erstreckt sich ein beachtlicher Untergrund jenseits der oberen Flugzeitgrenze von rund 30 ns (weiße Linie), welcher sich in der Hauptsache bis zur größtmöglichen Flugzeit von $3 \cdot 30$ ns erstreckt (Umkehrpunkt an der geerdeten Spektrometerendplatte), wobei die Form der hinteren Kante das Ende der Primärelektronenverteilung reproduziert (mit freundlicher Genehmigung von Tobias Bauer).

ecke) ein deutlich kleineres Sekundärelektronenmaximum auf. Der integrale Unterschied bei dieser Normierung beziffert sich auf 20 % und fällt damit höher aus als erwartet, was zum einen auf die unterschiedlichen Meßbedingungen (andere Strahlzeit, andere Probe) zurückzuführen ist oder zum anderen auf ein energieabhängiges Transmissionsverhalten der Gitter hindeuten könnte – langsame Elektronen gehen in der Versuchsanordnung leichter verloren. Als dritte Kurve ist noch eine Messung bei niedrigerer Absaugspannung und überlagertem Magnetfeld gezeigt (pinke Dreiecke), die einen wiederum kleineren Sekundärelektronenanteil aufweist, wobei hier die Ursachen zum Teil in der unterschiedlichen Raumwinkelakzeptanz und zum Teil in der filternden Wirkung des magnetischen Feldes liegen. Obwohl das elektrische Extraktionsfeld wesentlich herabgesetzt ist, vergrößert sich durch die Gyrationbewegung im Magnetfeld die volle Raumwinkelakzeptanz für Elektronen von 6 eV kinetischer Energie (vgl. Abb. 4.6) auf 8 eV. Gleichzeitig wird aber auch die Thetawinkelakzeptanz für Elektronen mit 16 eV kinetischer Energie von etwa 50° auf 70° vergrößert, so daß im Verhältnis das Sekundärelektronenmaximum kleiner wird. Ein weiterer Vergleich wird angestellt, indem im rechten Bild dieselbe Messung im Magnetfeld nochmals zusammen mit einer ohne magnetische Komponente bei gleicher elektrostatischer Absaugfeldgröße gezeigt ist. Dabei sinkt beim Verzicht auf das Magnetfeld die 2π -Raumwinkelakzeptanz auf Elektronenenergien von deutlich unter 1 eV und die Thetawinkelakzeptanz liegt quasi konstant bei etwa 38° . Um einen Vergleich zwischen diesen beiden Versuchsbedingungen zu ermöglichen, sind daher nur Elektronen mit Emissionswinkeln kleiner als $\theta = 30^\circ$ berücksichtigt. Abgesehen von dem Einschnitt bei 0.2 eV, der durch den Informationsverlust im gyrationbedingten Knotenpunkt verursacht ist, fällt insgesamt die Streuuntergrund etwas geringer aus, was auf die filternde Wirkung zurückgeführt werden kann, die in der nachfolgenden Abbildung (4.22) für eine andere Beispielmessung verdeutlicht ist.

Gezeigt sind wieder die Flugzeitspektren, aufgetragen gegen jeweils eine Ortskoordinate für relativ langsame Primärelektronen in einem schwachen Absaugfeld. In der oberen Reihe ist dabei

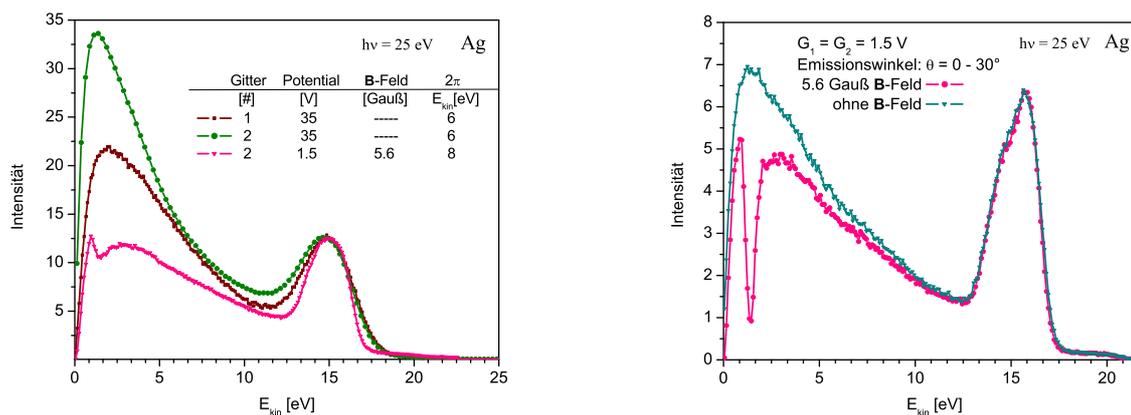


Abb. 4.21: Im linken Bild sind drei verschiedene winkelintegrierte Messungen an Silberfilmen bei $h\nu = 25$ eV normiert auf die Höhe des Valenzbandes gezeigt: a) mit einem Gitter als Spektrometerabschluß (grün) Nov. 2007; b) ein zweites Gitter als Spektrometerabschluß (4.2 mm hinter dem ersten Gitter, auf 5 V geringerem Potential) verzögert insbesondere Elektronen, die nicht über die gesamte Spektrometerlänge beschleunigt wurden, deren Entstehungsort also tendenziell nicht in Probennähe liegt (weinrot); c) beide Gitter liegen auf einem 1.5 V großem Potential (Batterie gespeißt) und ein homogenes Magnetfeld von 5.6 Gauß ist zusätzlich angelegt. Nur Elektronen im erlaubten Zeit-Ort-Raum werden berücksichtigt (pink) – vgl. Abb. 4.22. Im rechten Bild sind nur Photoemissionen innerhalb eines Kegels von $\theta = 30^\circ$ Öffnungswinkel um die Normale berücksichtigt.

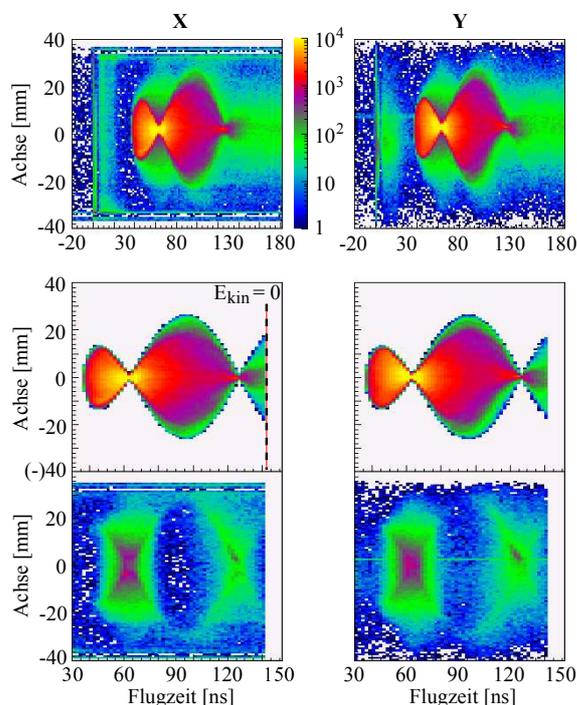


Abb. 4.22: Flugzeitspektren der Pb(111)-Probe bei $h\nu = 9\text{ eV}$. Ganz oben: Ort auf der X-Achse (links) bzw. auf der Y-Achse (rechts) des Detektors, aufgetragen gegen die Flugzeiten aller Detektoreignisse, die nach dem Resortieralgorithmus übrig bleiben. Die beiden oberen Spektren (X und Y) setzen sich aus den jeweils darunter befindlichen zusammen, wobei das Auswahlkriterium in der Mitte $p_x^2 + p_y^2 \leq 2m_e E_F (+0.2\text{ eV}) - p_z^2$ lautet. Für das Spektrum ganz unten gilt $p_x^2 + p_y^2 \geq 2m_e E_F (+1\text{ eV}) - p_z^2$, sowie ein Zylinderausschnitt von 4 mm Radius und $\pm 3\text{ ns}$ Länge um die beiden Knotenpunkte. Der sichtbare Untergrund (Bilder unten) wird in der Hauptsache durch am Gitter gestreute Elektronen verursacht. Absaugspannung: 1.45 V auf beiden Gittern (kein Gegenfeld).

zunächst sehr deutlich zu erkennen, wie jenseits des erlaubten Zeit-Orts-Bereiches, welcher in der mittleren Reihe für sich genommen dargestellt ist, sich Streuelektronen verteilen. Beginnend mit den allerersten Primäreignissen, die gerade mal eine kinetische Energie von etwa 6.5 eV aufweisen, mischen sich unkontrollierte Elektronen den Spektren bei, die aber zum Teil, und im Gegensatz zu Messungen ohne Magnetfeld, durch das Setzen geeigneter Bedingungen, wieder herausgeschnitten werden können. Die Bilder in der unteren Reihe zeigen in den jeweiligen Projektionen den auf diese Weise ausgeschnittenen Rest ($E_{kin} = 1\text{ eV}$ entspricht einer Flugzeit von 64 ns, entsprechend dem ersten Knotenpunkt).

In der letzten Abbildung dieses Abschnitts (4.23 links) sind nochmals die Ergebnisse der Messungen an polykristallinem Silber bei 25 eV Anregungsenergie gezeigt (vgl. 4.13), wobei die mit dem hemisphärischen Analysator und der zuletzt beschriebenen Methode gewonnenen miteinander verglichen werden. Deutlich zu erkennen ist in den Daten der COLTRIMS-Messung (rote Kreise) die verbesserte Energieauflösung, erreicht durch das Herabsetzen des Extraktionspotentials von 35 V auf 1.5 V, und das veränderte Verhältnis zwischen Valenzbandemissionsstärke und Untergrund. Ähnlich der vorangegangenen Darstellung im Bild 4.21 rechts, bei welcher der Emissionswinkel auf $\theta = 30^\circ$ beschränkt wurde, ist dieser hier auf einen Kegelausschnitt von nur 7° um die Oberflächennormale reduziert (angelehnt an die Linseneinstellungen mancher hemisphärischer Analysatoren im Transmissionsmodus). Die Substruktur der Valenzbandemission muß bei dem Vergleich nicht notwendigerweise exakt übereinstimmen, da verschiedene Randbedingungen wie unterschiedliche Lichteinfallswinkel (20° und 45°), Proben temperatur (340 K und 17 K), Probenbeschaffenheit (20 nm bis 50 nm Schicht auf Si-Wafer und dickes Stück), insbesondere der Oberfläche, oder etwa auch verschieden große Photonenströme (Meßdauer 12 min bei etwa 4 kHz gegenüber 2:26 min bei unbekanntem Photostrom) gegeben sind (die Angaben bzgl. der COLTRIMS-Messung sind zuerst genannt). Etwas unerwartet fällt der Anstieg des Sekundärelektronenmaximums unterhalb

der Valenzbandemission bei der COLTRIMS-Messung im valenzbandnormierten Vergleich etwas geringer aus. Das Linsensystem des hemisphärischen Analysators basiert auf einer zunächst ungestörten Photoemission in das feldfreie Vakuum und nur Elektronen, die gewissermaßen von sich aus durch den Öffnungsspalt der Linse gelangen, werden anschließend durch komplizierte Feldgeometrien beschleunigt, selektiert und nachgewiesen. Die dadurch erzielten Abbildungseigenschaften der spaltförmigen Eintrittsöffnung auf den Phosphorschirm gelten für einen bestimmten Fokusbereich, in welchem sich die Probe befinden sollte. Eine solche Versuchsanordnung im feldfreien Raum verhält sich sehr unempfindlich gegenüber Lichtanteilen, die nicht auf die Probe gelangen. Insbesondere bei flachen Lichteinfallswinkeln und kleinen Proben wird es real nicht immer möglich sein, den fokussierten Lichtstrahl vollständig auf der Probe unterzubringen. Ist eine solche auf einem dünnen Sockel (Pin) montiert, so kann die Probe verfehlendes Licht einfach weiter durch die Kammer propagieren und seitlich auf den Sockel treffende Photonen würden zu Elektronenemissionen in ganz andere Richtungen führen. Im Gegensatz dazu saugt der flugzeitspektroskopische Aufbau alle Elektronen gleichermaßen und ungeachtet ihrer Entstehungszeit oder ihres Entstehungsortes ab. Da die Probenoberfläche selber einen Teil des feldabschließenden Spektrometerendes bildet, wird bei der Extraktionsvariante durch ein homogenes elektrostatisches Feld die unmittelbare Umgebung der Probe immer zu einer ununterscheidbaren Photoemission führen, die durch zielverfehlendes Licht des Fokusbereichs oder Halos hervorgerufen wird. Im Hinblick auf den Unterschied der beiden Energieverteilungen wäre es denkbar, daß im Flugzeitspektrometer tatsächlich langsamere Elektronen tendenziell häufiger verlorengehen, beziehungsweise durch Streuung hinter die obere Flugzeitgrenze geraten.

Während an anderer Stelle zur Unterdrückung von Elektronenkoinzidenzen, welche durch zwei Photonen ausgelöst worden sind, eine möglichst hohe Wiederholungsrate der Lichtpulse wünschens-

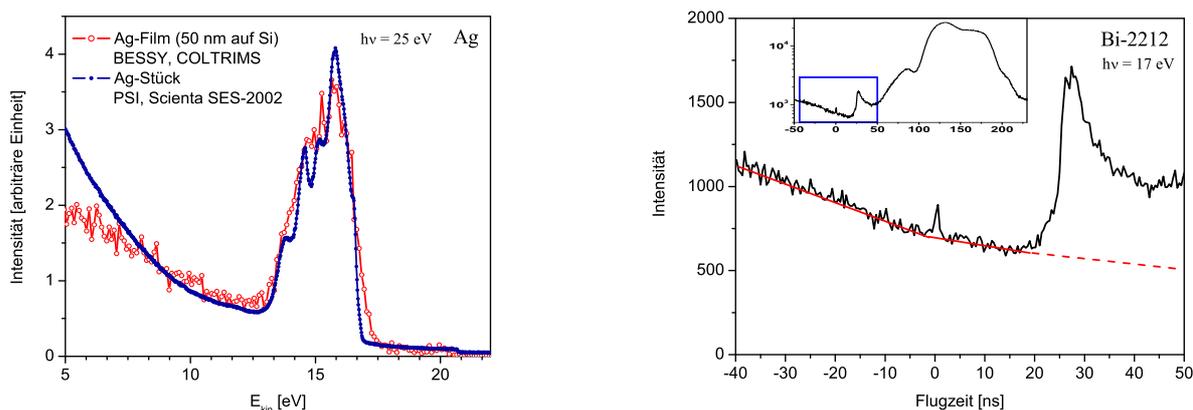


Abb. 4.23: Links: Photoemissionsspektren zweier polykristalliner Silberproben bei $h\nu = 25$ eV, aufgenommen mit dem Flugzeitspektrometer am BESSY (rot: selbe Messung wie die unterste Kurve in Abb. 4.21, allerdings sind nur Elektronen bis maximal $\theta = 7^\circ$ zur Normalen berücksichtigt) bzw. mit einem hemisphärischen Analysator (Scienta SES-2002) am PSI. Rechts: Bei langen Flugzeiten (schwaches Absaugfeld) und kürzeren Lichtpulsabständen (hier 300 ns durch den relativ kleinen Speicherring am SRC) setzt sich der Streuuntergrund in den Anfang der Spektren fort, da nicht mehr unterschieden werden kann, von welchem Lichtpuls das nachgewiesene Teilchen erzeugt worden ist – groß dargestellt ist der vordere Flugzeitbereich linear skaliert, welcher dem blau umrandeten Bereich im kleinen Bild, das die gesamte Flugzeitverteilung logarithmisch skaliert widerspiegelt, entspricht.

wert ist, wird eine solche bezüglich des Untergrundes auch zunehmend problematisch. Denn theoretisch kann die Wiederholungsrate so hoch „gewählt“ werden, wie es die maximale Flugzeit der Elektronen erlaubt. Für $TOF(E_{kin} = 0) = 30$ ns folgt 33 MHz. Wie gezeigt, läßt sich allerdings immer ein Untergrund von unkontrollierten Elektronen beobachten, der sich mindestens bis zur dreifachen maximalen Flugzeit erstreckt, so daß tatsächlich eine Wiederholungsrate von nur 10 MHz, und eigentlich noch deutlich weniger, ratsam erscheint. Es läßt sich nämlich für Flugzeiten größer als der Abstand zweier Lichtpulse nicht mehr unterscheiden, welches Lichtereignis das nachgewiesene Elektron ausgelöst hat. Abbildung 4.23 rechts zeigt einen solchen Fall, in welchem die maximale Flugzeit eines 17.6 cm langen Spektrometers bei 210 ns lag und die Wiederholungsrate des Synchrotrons (single bunch) 300 ns betrug. Je nachdem, welche Stelle der für die Einfachphotoemission so interessanten vorderen Flugzeitverteilung betrachtet wird, liegt der Untergrundsanteil zwischen 30 % und 100 %. Wie so häufig muß ein geeigneter Kompromiß gefunden werden, in diesem Fall zwischen der Energieauflösung einerseits, im Zusammenhang stehend mit der Zeitauflösung und Flugzeitbreite, und der Aufnahmezeit, die Meßdauer und Untergrund beeinflußt, auf der anderen Seite.

4.1.4 Die Wahl der Probe

Der Weg des geringsten Widerstandes ist oft der ersteingeschlagene, indem zum Beispiel auf das zurückgegriffen wird, was einfach und schnell verfügbar ist. Zu Beginn der Doppelphotoemissionsmessungen an Supraleitern fiel daher die Wahl der Probe auf supraleitende Keramiken, die sehr hohe Sprungtemperaturen aufweisen, ($T_C \approx 85$ K). Nach vielen durchgeführten Versuchen und Strahlzeiten (zwischen 2004 und 2007 an den Synchrotronen: ALS, SRC, DESY und BESSY), bei denen dann ausschließlich der Hochtemperatursupraleiter $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ untersucht worden ist und dabei weder eine zweifelsfreie Signatur der Probe oder der Supraleitung aufgedeckt werden konnte, fiel der Entschluß, einen Tieftemperatursupraleiter (BCS-Supraleiter) zu untersuchen. Zwar wird das Kühlen der Probe und die Präparation der Oberfläche dadurch erheblich aufwendiger, jedoch werden zwei entscheidende Vorteile dabei gewonnen:

- Es kann leicht eine große Probe mit wohldefinierter Oberfläche ausgewählt werden,
- die elektronische Struktur eines reinen metallischen Elements wird im Vergleich zur komplexen Verbindung der Hochtemperatursupraleiter eine einfachere Form aufweisen.

Blei weist im Vergleich zu allen anderen BCS-Supraleitern eine sehr hohe Sprungtemperatur ($T_C = 7.2$ K) auf und bedarf gleichzeitig durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von 327°C einer einfach zu erreichenden Temperatur im Ausheilvorgang (ca. 140°C), wodurch sich die Wahl auf eben diesen Vertreter begründet.

Weiterhin kann als Vorteil gewertet werden, daß die Mechanismen der BCS-Supraleitung besser verstanden sind als die der Hochtemperatursupraleiter, von denen auch schon behauptet wurde, daß der Supraleitungseffekt auf die Paarung von schweren und langsamen Löchern, welche durch die Wechselwirkung mehrerer Elektronen (dressed states) gebildet werden, zurückzuführen sei. (Es sind schließlich auch superfluide Neutronen in Neutronensternen denkbar und vorhergesagt). Wie können aber Elektronenpaare angeregt werden, wenn es sich um einen Lochsupraleiter handelt? Die einzigen theoretischen Berechnungen zur Photoemission von Cooper-Paaren (J. Berakdar) beziehen sich schließlich auf den BCS-Supraleiter V_3Si , der sogar einen gleichgroßen Fermi-Wellenvektor wie Blei aufweist, aber Ausheilungstemperaturen um 1000°C benötigt.

Eine wohldefinierte Oberfläche als Meßgrundlage herzustellen, stellte sich für diesen Versuchsaufbau als besonders schwierig heraus, denn wie bereits am Ende des Abschnitt 4.1.3 erläutert, gelangen durch das elektrostatische Absaugfeld praktisch alle entstehenden Elektronen auf den Detektor. Daß bei den Hochtemperaturkristallen besonders viele unerwünschte Elektronen entstehen, liegt in erster Linie an den zum Teil sehr kleinen Abmessungen der verwendeten Einkristalle, welche auch nicht selber hergestellt werden konnten. Eine glatte und saubere Oberfläche wird durch Spalten der Kristalle im Vakuum hergestellt und realisiert, indem zuvor an Atmosphäre ein wenige Millimeter großer und im Querschnitt den Abmessungen der Probe fast entsprechender Stift (pin) mit Zweikomponentenkleber auf der Kristalloberfläche befestigt wurde. Dieser kann dann im Vakuum durch Abstreifen an einem beliebigen Objekt zu Fall gebracht werden, wobei der Kristall sich durch diese Krafteinwirkung typischerweise an einer der schwachen, Van-der-Waals-gebundenen Ebenen spaltet. Mit dem bloßen Auge und noch besser unter dem Mikroskop betrachtet, konnte nach der vollständigen Versuchsdurchführung und unter Atmosphäre immer festgestellt werden, daß bei der Kristallspaltung niemals eine hundertprozentig glatte Ebene entstand. Im schlimmsten Fall schält sich an manchen Stellen der Spaltebene eine makroskopische Kristallschicht von der Kristallbasis ab, die in einem Winkel bis etwa 45° eselsohrähnlich abstehen kann. Elektronen, die durch Photoemission an solchen Stellen herausgelöst wurden, weisen schlicht vollständig andere Emissionsrichtungen auf. Kombiniert mit einem sehr flachen Lichteinfallswinkel, wie er aus den unterschiedlichsten Gründen fast immer gegeben war und welcher gerade die meist ohnehin weiter ausgedehnte Horizontalkomponente (vgl. Abb. 2.2) in der Abbildung auf die Probenebene in die Länge zieht, ist es unter diesen Voraussetzungen nur schwer möglich, saubere Daten aus der Probe zu bekommen. Daraus resultierend entsteht ein anderes Problem, welches der Grundeinfachheit der Experimentidee bei der Umsetzung im Wege steht: Bleiben alle Voraussetzungen gleich und nur die Temperatur der Probe wird verändert, so werden sich beim Vergleich der Ergebnisse sämtliche systematischen Fehler wieder aufheben – bei kleinen, unregelmäßigen Proben kann alleine die Verschiebung im Fokus durch das Zusammenziehen des Kaltkopfes zu größeren Unterschieden in den Spektren führen. Da die Anzahl der Cooper-Paare mit sinkender Temperatur steigt, wird eine Temperaturveränderung in der Größenordnung $\Delta T \approx 50$ K bei den Hochtemperatursupraleitern vollzogen, während sich bei den BCS-Supraleitern alles in einem kleiner skalierten Temperaturbereich abspielt ($T_1 = 10$ K und $T_{SC} = 5$ K). Der Vergleich zwischen den Varianten: Kleiner Einkristall bei großer Temperaturdifferenz und großer Einkristall bei kleiner Temperaturdifferenz fällt deutlich zugunsten der letzteren aus.

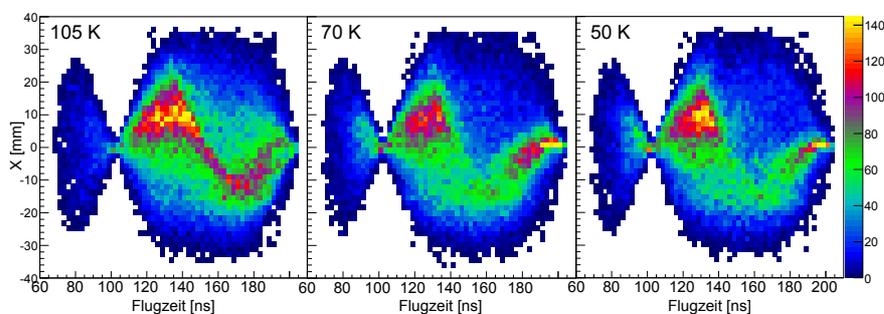


Abb. 4.24: Flugzeitspektren von Bi-2212 bei $h\nu = 17$ eV, aufgetragen gegen eine Detektorortskomponente bei verschiedenen Temperaturen. Die sichtliche Asymmetrie spiegelt falsche Emissionsrichtungen wider. Die stark begrenzte Anzahl an im Vakuum deponierten Proben ermöglicht kein vorschnelles Verwerfen einer Probe bei unsauber gebrochener Kristallfläche.

Abbildung 4.24 zeigt das Beispiel einer Messung an einem Hochtemperatursupraleiter bei verschiedenen Temperaturen. Im Normalfall sollten die Flugzeitspektren in Abhängigkeit einer Ortskomponente abgesehen von Polarisationsvektoreffekten nahezu achsensymmetrisch aussehen (z. B. Abb. 4.22). Die starken Asymmetrien in den drei Spektren deuten also darauf hin, daß das Synchrotronlicht kaum auf eine dem Detektor parallele Oberfläche trifft. Durch den Abkühlvorgang verändern sich bereits die Flugzeitspektren der Einfachemission massiv, worüber in solch einer ausgeprägten Form noch nie zuvor berichtet wurde und was absolut unphysikalisch ist. Die eigenen Messungen an großen Proben zeigten bei der richtigen Kombination von Absaugfeld und Magnetfeld durch den Meißner-Ochsenfeld bedingte Verzerrungen der Elektronentrajektorien beim Übergang in die supraleitende Phase (siehe Kapitel 6.1). Wenn derselbe Effekt hier auch eine Rolle spielen sollte, eine größere vielleicht aufgrund der kleineren Probe, so wäre dieser lediglich eine sekundäre Supraleitungssignatur, die nicht Gegenstand der eigentlichen Untersuchungen ist. Wahrscheinlicher ist allerdings das Szenario, daß sich die Probe beim Abkühlen durch die Kontraktion des Kryostaten relativ zum Fokus in einer empfindlichen Weise aufgrund ihrer Unregelmäßigkeit verschiebt. Bei diesem hohen Maß an unkontrollierbaren Ereignissen verändert sich auch dramatisch das Verhältnis zwischen der Gesamtintensität der Einfachphotoemission zu jener der Doppelphotoemission – daß sich dieses Verhältnis nicht ändern sollte, wird später gezeigt werden – welches im linken Diagramm der Abbildung 4.25 temperaturabhängig aufgetragen ist. Der Vergleich zur Abb. 1.15 läßt den Betrachter einen starken Zusammenhang zu der dort gefundenen Supraleitungsabhängigkeit wähen, obgleich dieser in keinsten Weise gegeben ist. Es gibt keine derartige Abhängigkeit der Einfachphotoemission von der Temperatur, lediglich die Energielücke an der Fermi-Kante wird zunehmend größer, was sich jedoch als mit diesem Aufbau nicht meßbar herausstellt.

Ein gradueller Übergang in der vorgefundenen Form kann in diesem Beispiel nur durch die Kryostatenkontraktion, die einen langsamen Wechsel der beleuchteten Oberfläche vollführt und durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt erklärt werden, der allerdings nicht graduell die Trajektorien beim Unterschreiten der Sprungtemperatur zusätzlich verzerrt. Wird die kinetische Energie berechnet und für die drei gezeigten Spektren in ein Diagramm eingetragen, was insofern etwas fraglich erscheint, als die mathematischen Voraussetzungen für die Trajektorienberechnung durch die verfälschten Emissionswinkel nur bedingt erfüllt sein werden, entsteht das rechte Bild (4.25). Alle kinetischen Energien bis 4.5 eV, also Sekundärelektronen, weisen Flugzeiten kleiner als die des ersten Knotenpunktes bei 105 ns auf (Magnetfeld: 3.3 Gauß). Die Energieverteilungen deuten daraufhin, daß mit sinkender Temperatur insgesamt mehr von der Probe vom Licht getroffen wurde, da Hochtemperatursupraleiter für gewöhnlich eine viel stärkere DPE-Intensität als Metalle oder unbehandelte Oberflächen zeigen.

Der andere entscheidende Vorteil, daß die elektronische Struktur des reinen Metalls einfacher gestaltet ist, wird sich im folgenden in den Ergebnissen bestätigen. Im Zuge der neuen Experimente wurden dann auch Versuche an dünnen polykristallinen Silberschichten durchgeführt, da eine im Vakuum aufgedampfte Silberprobe per Definition eine saubere, wenn auch nicht atomar glatte, Oberfläche von praktisch frei wählbarer Größe aufweist. Eine glatte Oberfläche ist dabei die hinreichende Bedingung, um winkelaufgelöst den Impulsraum abbilden zu können, aber hinfällig, da die notwendige Bedingung einer einkristallinen Probe ohnehin schon nicht erfüllt ist. Damit reduziert sich die Analyse auf winkelumabhängige Energiespektren, was in manchen Fällen auch einen Vorteil bieten kann, beispielsweise bei der Betrachtung von Effekten, bedingt durch den fest orientierten Polarisationsvektor des Lichts (Abb. 4.3). Die Hochtemperatursupraleiter blieben aber immer fester Bestandteil der verschiedenen Experimentierphasen, so daß durch Weiterentwicklungen an anderen

Stellen zunehmend bessere Daten auch von diesen aufgenommen werden konnten.

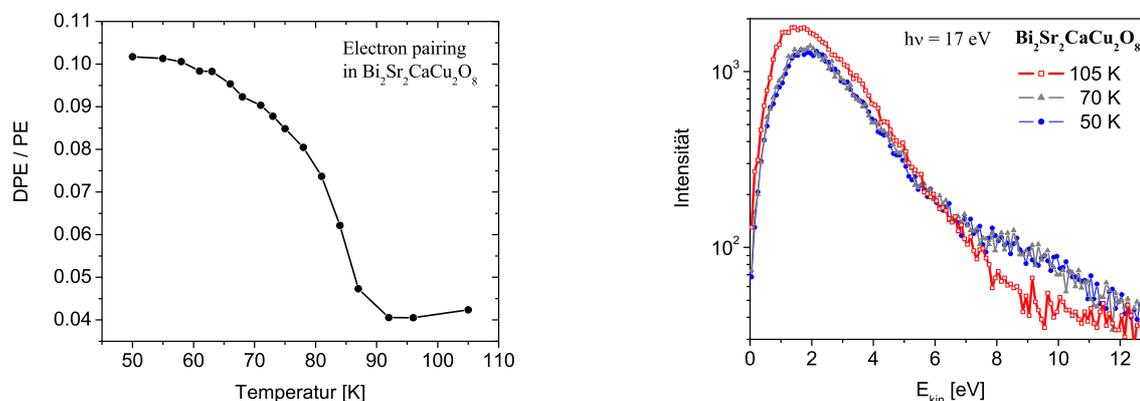


Abb. 4.25: Die Abhängigkeit im linken Bild zeigt höchstwahrscheinlich, wie die Probe durch die Kryostatenkontraktion weiter in den Fokus rückt und weist trotz der großen Ähnlichkeit keinen Zusammenhang mit der in Abb. 1.15 gezeigten Abhängigkeit auf. Rechts sind für drei Temperaturen die winkelintegrierten kinetischen Energien der in Abb. 4.24 bereits gezeigten Messungen dargestellt.

4.2 Pb(111)

Mit den Ergebnissen der Einfachphotoemission an einem Bleieinkristall mit atomar glatter Oberfläche in [111]-Orientierung, der nun auch Betrachtungen im Impulsraum erlaubt, wird das Verständnis über die Photoemission, welches bereits im Kapitel 1 aufgebaut wurde, angewendet, überprüft und vertieft sowie die Arbeitstauglichkeit der Meßmethode weiter unter Beweis gestellt. Auch wenn die Doppelphotoemission den eigentlichen oder ursprünglicheren Gegenstand dieser Arbeit darstellt, so wird das erarbeitete Wissen über die Einfachphotoemission Basis der späteren Interpretationen sein, die an Komplexität eher zunehmen werden. In dem untersuchten Energiebereich überwiegt der gut verstandene und als Untersuchungsmethode etablierte Prozeß der Einfachphotoemission um etwa das Hundertfache den der Doppelphotoemission, ohne daß der Experimentator irgendeinen Einfluß darauf nehmen könnte und wobei es praktisch keine Rolle spielt, ob die Daten der Einfachphotoemission durch geschicktes Verschalten von Logik-Modulen herausgefiltert und verworfen oder viel einfacher mit auf die Festplatte geschrieben werden. Da es nicht trivial ist, Meßdaten von sauberen und glatten Oberflächen zu gewinnen, kann an dieser Stelle (bislang) auch nur die Einfachphotoemission wirklich diesbezüglich Aufschluß geben. Aufgrund der Besonderheit, daß im Vergleich zu den anderen modernen und ungleich häufiger verwendeten hemisphärischen Elektronenanalysatoren prinzipiell alle emittierten Elektronen bei gleichzeitig vollständiger Parallelimpulsabdeckung gemessen werden (gilt für den 2π -abgedeckten Bereich), sind bislang keine vergleichbaren Daten veröffentlicht, weshalb die Dokumentation der Einfachphotoemissionsergebnisse hier als unabdingbar betrachtet wird.

Abbildung 4.26 zeigt die jeweils über den gesamten Detektor gemessenen Emissionsverteilungen, wobei aus den rohen Signalankunftszeiten erst die Orts- und Zeitinformationen der Ereignisse berechnet werden (ein Ereignis bedeutet hier das Auftreffen eines einzelnen Elektrons auf dem Detektor) und daraus folgend auch die Impulse und die kinetischen Energien der Elektronen ge-

wonnen werden können. Im ersten Spektrum ist die Fermi-Kante sehr ausgeprägt zu erkennen und genau wie bei den Messungen am Silber (Abb. 4.5) kaum Sekundärelektronen aufgrund der großen mittleren freien Weglänge bei kleinen Energien. Bei 21.22 eV, entsprechend der Anregungsenergie einer ungeladenen resonanten He-Lichtquelle (He-I), ist dagegen ein fließender Übergang von Strukturen nahe der Fermi-Kante bis in das ausgeprägte Sekundärelektronenmaximum zu erkennen. Bei der dritten und in Bezug auf das Blei auch meistuntersuchten Anregungsenergie von 25 eV, die im gezeigten Beispiel im Gegensatz zu den anderen Messungen und zum Zwecke einer höheren Energieauflösung im Magnetfeld durchgeführt ist, taucht erstmals eine scharfe Linie bei 3 eV auf, die durch Photoemissionen aus dem $5d_{5/2}$ -Kernzustand verursacht wird. Da die herausgelösten Elektronen nur sehr kleine Energien im Festkörper aufweisen, ist die Streuwahrscheinlichkeit dieser Elektronen auch nicht besonders groß, so daß die Sekundärelektronenverteilung in diesem Spezialfall nicht die höchste spektrale Intensität aufweist. Bei höheren kinetischen Energien sind Beiträge des s -Bandes und nahe der schwach sichtbaren Fermi-Kante auch des p -Bandes sichtbar.

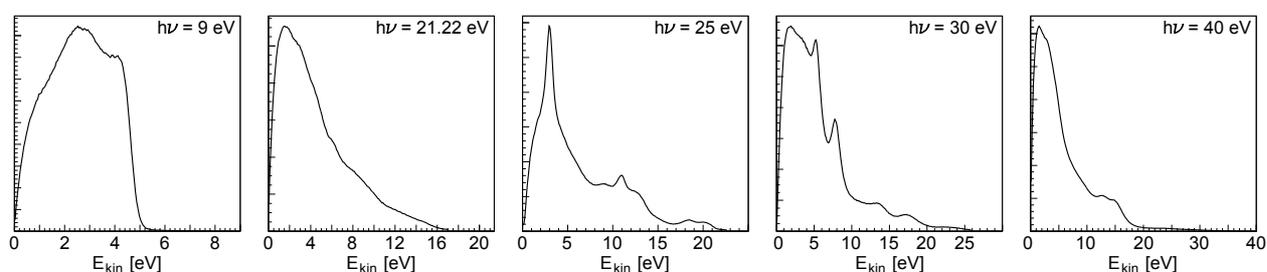


Abb. 4.26: Winkelintegrierte Photoemissionsspektren von Pb(111) bei Temperaturen unterhalb 10 K und verschiedenen Anregungsenergien (der Akzeptanzwinkel ist dabei energieabhängig, siehe Abb. 4.6).

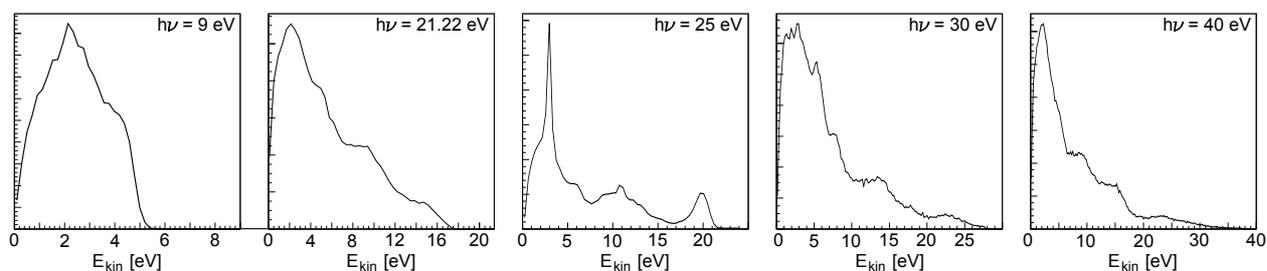


Abb. 4.27: Photoemissionsspektren von Pb(111) bei Temperaturen unterhalb 10 K und verschiedenen Anregungsenergien für θ -Winkel bis 7° (normal emission).

Im vierten Bild (4.26) taucht die Emissionslinie eines weiteren Kernzustandes auf, welche 2.6 eV unter der ersten liegt und dem $5d_{3/2}$ -Elektronenzustand zugeordnet werden kann; die beiden Bindungsenergien betragen dem X-Ray Data Booklet nach 20.7 eV und 18.1 eV. Das Sekundärelektronenmaximum zeigt bereits hier wieder die höchste spektrale Intensität. Im letzten Bild ist schließlich der Sekundärelektronenbeitrag so groß geworden, daß in der spektralen Gesamtdarstellung die Valenzbandemission vollständig verschwindet und die Kernzustandsbeiträge nur noch etwa 15% der maximalen Intensität erreichen. Spätestens bei dieser Anregungsenergie wird die Meßmethode in Kombination mit einem homogenen Absaugfeld nicht besonders lukrativ, was zumindest die Datenauswertung bezüglich der Valenzbandemission, also die ersten 10 eV unterhalb der Fermi-Kante, betrifft.

Im Bild 4.28 sind noch einmal entsprechende Ergebnisse bei 25 eV Photonenenergie und ohne

Magnetfeld gezeigt (untere Kurve in schwarz). Vergleichend ist weiterhin die Verteilungsform für senkrecht aus der Probe austretende Elektronen dargestellt, also solche, die entlang der Normalen emittiert werden (obere Kurve in rot, normal emission). Hierfür ist der Emissionswinkel θ auf 7° begrenzt, angelehnt an eine bestimmte Elektronenoptik (Scienta) im Transmissionsmodus, allerdings vollständig über den ϕ -Winkel integriert. Durch diese Selektion bleiben nur ein bis zwei Prozent aller Ereignisse übrig, gleichzeitig erhöht sich aber die Schärfe von insbesondere winkelahängigen Strukturen und insgesamt dadurch, daß lokal aufgrund von detektorspezifischen Inhomogenitäten immer eine höhere Auflösung vorzufinden sein wird. Je enger der Thetawinkel begrenzt wird, desto größer fällt der beschriebene Effekt aus, falls eine ausreichend große Gesamtzahl von Ereignissen gemessen worden ist. Begrenzt durch die Gesamtmeßzeit und Aufnahmezeit ist das jedoch praktisch nie erfüllt, so daß der Kompromiss mit 7° gewählt wurde.

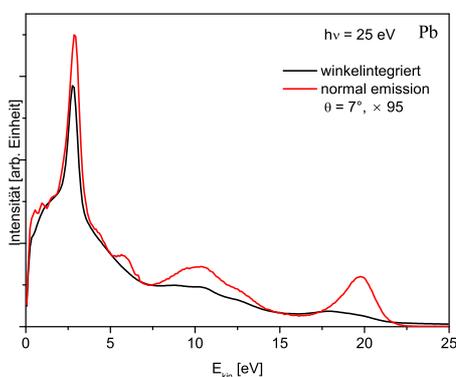


Abb. 4.28: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV und 35 V Abaugspannung. Werden nur Elektronen für das Energiespektrum berücksichtigt, deren Emissionswinkel θ kleiner als 7° ist (obere Kurve in rot), so daß ϕ -integriert ein spitzer Kegel um die Normale aus dem Datensatz ausgeschnitten wird, ändern sich die Relationen der verschiedenen Spektrumsbeiträge – beispielsweise wird die Emission des zweiten Kernzustandes bei 0.4 eV bemerkbar. Die Normierung mit dem Faktor 95 ist so gewählt, daß die Kurven sich an den untersten Punkten gerade berühren.

Durch das Festlegen einer Obergrenze für den Öffnungswinkel um die Normale der Probe, welcher auch noch bei hohen kinetischen Energien der emittierten Elektronen vollständig vom Detektor abgedeckt wird (die geometrische Abdeckung, also Elektronen mit beliebig hoher Energie, beträgt bereits ungefähr 30°), wird der Vergleich von Spektren bei unterschiedlichen Energien durch die Bereinigung des Detektorabdeckungseffekts (vgl. Abb. 4.6) leichter oder wahrheitsgemäßer. Mit der beschriebenen Einschränkung auf einen Öffnungswinkel von nur sieben Grad resultieren aus den Messungen in Abbildung 4.26 die entsprechenden in den Bildern 4.27 gezeigten. Dabei ist nicht nur eine Verschärfung bekannter Strukturen, wie beispielsweise das Emissionsmaximum des ersten Kernzustandes für 25 eV Photonenenergie und dessen Abgrenzung von der Untergrundsverteilung der Sekundärelektronen, zu beobachten, sondern auch neue vorfindbar.

Historisch bedingt entspricht die Herangehensweise der Betrachtung von senkrecht emittierten Elektronen bei unterschiedlichen Anregungsenergien der üblichsten, um eine Bandstruktur zu vermessen. Wie bereits in den theoretischen Betrachtungen in Kapitel 1 gezeigt, entspricht eine Photoemissionsmessung aufgrund ihrer konstanten Anregungsenergie einem sphärischen Schnitt durch den periodischen Impulsraum, der sich allerdings durch die Einschränkung auf senkrechte Emissionen auf den vertikal ausgerichteten Radiusvektor reduziert. Durch die stufenweise Vergrößerung der Anregungsenergie wird demnach mittig im periodischen Impulsraum entlang der Senkrechten dieser abgetastet. Abbildung 4.30 zeigt eine auf diese Weise entstandene Abfolge von Messungen an Pb(111) aus einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1984 von K. Horn, in welche farbige Ergebnisse der eigenen Messungen eingefügt sind. Die erkennbar zunehmende Verschiebung des lokalen Maximums nahe der Fermi-Kante zu größeren Bindungsenergien wird weithin als Dispersion bezeichnet

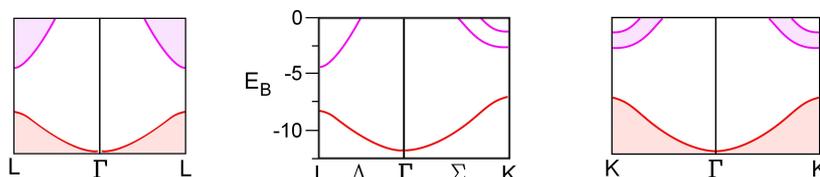
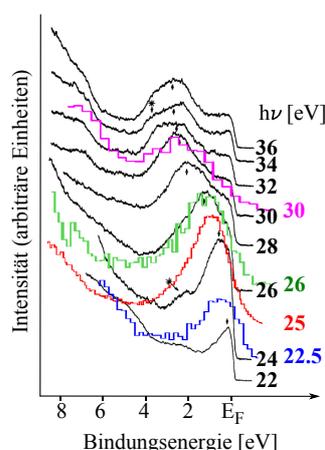


Abb. 4.29: (oben) In der Mitte ist ein Teilausschnitt der berechneten Bandstruktur (Anhang B.2) gezeigt, aus welchem durch Spiegelungen die Bilder an den Seiten erzeugt wurden.

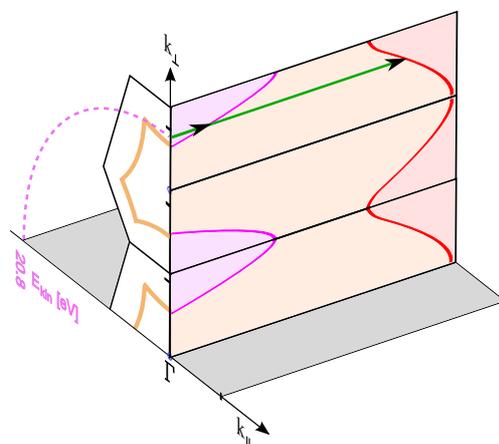
Abb. 4.30: (links) Photoemissionsspektren von Pb(111), gemessen entlang der Normalen für verschiedene Anregungsenergien $h\nu$ [eV] (entsprechend den Beschriftungen im Bild). Die schwarzen Kurven sind entnommen aus Horn (1984), die vier farbigen sind aus eigenen Messungen eingefügt.

und im nächsten Schritt auf das Bild im Impulsraum übertragen.

Hierzu wird, wie in der Abbildung 4.29 demonstriert, ein kleiner Ausschnitt der berechneten Bandstruktur aus derselben Veröffentlichung herangezogen (siehe Anhang B.2 für das vollständige Bild) und entsprechend der senkrechten Impulskomponente so gespiegelt, daß sich die ΓL -Richtung periodisch zu reproduzieren vermag (zur Orientierung vgl. z. B. Abb. 1.4) – die eingefärbten Flächen sind lediglich zur Erhöhung des Wiedererkennungswertes so gestaltet und der eigentliche Verlauf der Energiebänder entspricht den Begrenzungslinien. Im Bild 4.31 ist der so entstandene Energieschnitt zusammen mit der bekannten ΓLUX -Ebene (Kapitel 1) skizziert, wobei der senkrechte Impuls als gemeinsame Koordinate benutzt und die Bindungsenergie im rechten Winkel dazu aufgetragen ist.

Zunächst wird dabei ersichtlich, daß das im theoretischen Teil dieser Arbeit entwickelte Modell der Fermi-Fläche mit den Berechnungen der Bandstruktur entlang dieser Linie gut übereinstimmt, da sich beide Modelle in den entstehenden Berührungspunkten bei der Fermi-Energie ($E_B = 0$) treffen. Der oberste Berührungspunkt entspricht in Abbildung 4.30 der Stelle, also der Anregungsenergie, bei welcher das lokale Maximum nahe der Fermi-Kante an dieser verschwindet oder vielmehr durch diese hindurchtritt, was etwa bei $h\nu = 25$ eV der Fall ist. Demnach findet sich die beobachtete Verschiebung dieses lokalen Maximums mit steigenden Anregungsenergien, und gemessen entlang der Normalen, im Absinken des oberen Bandes (p -Band) wieder. Dabei wird der L -Punkt nicht ganz erreicht, denn dieser weist der Berechnung nach eine Bindungsenergie von etwa 4.5 eV auf,

Abb. 4.31: Bandstrukturrechnung trifft Fermi-Fläche. Der innere Teil der in Kapitel 1 entwickelten Fermi-Fläche in der ΓLUX -Schnittebene (orange) bildet Berührungspunkte bei der Fermi-Energie des in Abb. 4.29 gezeigten Bändermodellausschnitts. Die unterbrochene Linie zeigt für 25 eV Anregungsenergie, d. h. für 20.8 eV kinetische Energie, den Radiusvektor mit Parallelimpulskomponente als Teilausschnitt der Anregungshemisphäre. Die grünen Pfeile entsprechen den Bindungsenergien der lokalen Maxima (zur Skalierung siehe Abb. 4.29).



wohingegen die gemessenen Spektren nur bis knapp 3 eV Bindungsenergie reichen. In dem skizzierten Bild (4.31) wird zwischen den Anregungsenergien von 25 eV und 36 eV (gemäß Abb. 4.30) durch den quadratischen Zusammenhang zwischen Impuls und Energie somit nur ein kleiner Bereich des Impulsraumes durchschritten.

An dieser Stelle sei noch eine Bemerkung bezüglich des inneren Potentials (V_0) gemacht. Der in Abbildung 4.31 skizzierte Radiusvektor als Viertelkreisausschnitt im periodischen Impulsraum weist einen Betrag von knapp 3 \AA^{-1} auf (siehe z. B. 1.28 für die identische Skalierung und Achsenbeschriftung). Umgerechnet in Energie nach

$$E [\text{eV}] = 3.81 \left(k [\text{\AA}^{-1}] \right)^2 \quad (4.8)$$

ergibt das 32.6 eV, obgleich sich an dieser Stelle des Impulsraumes doch eine kinetische Energie von 20.8 eV wiederfinden sollte. Die Differenz von 11.8 eV wird als inneres Potential bezeichnet, aus welchem die gebundenen Elektronen herausgelöst werden. Das innere Potential entspricht gleichzeitig der tiefsten Bindungsenergie des Valenzbandes (bottom of band), die am Γ -Punkt liegt und in der Darstellung das untere Ende in der Energie-Impuls-Ebene bedeutet (Scheitelpunkt der roten Parabel). Daß Elektronen trotzdem mit 5 eV Anregungsenergie aus dem Festkörper herausgelöst werden können liegt daran, daß diese bereits intrinsisch eine höhere Energie aufweisen (niedrigere Bindungsenergie) und somit das innere Potential entsprechend leichter überwinden können. Letztlich wird bei der ganzen Betrachtung aber nur der Energienullpunkt im Impulsraum verschoben. Eine andere Ausdrucksweise für diesen Sachverhalt ist die, daß auf diese Weise das k -senkrecht bestimmt wird, also die Position der Messung im Impulsraum wiedergefunden wird. Zur Erinnerung ist das nur durch den Vergleich der Meßreihe aus Abb. 4.30 mit der aus der Theorie hervorgegangenen Berechnung der Bandstruktur (Abb. 4.29) möglich gewesen.

Zur Demonstration der Kristallsymmetrie sind ergänzend im Bild 4.32 die beiden in Abb. 4.29 konstruierten Energie-Impuls-Ebenen jeweils dreimal analog zur gerade durchgeführten Betrachtung entsprechend ihrer Lage skizziert, wobei in der oberen Reihe die bereits gezeigte ΓL -Linie aufgeführt ist sowie in der unteren die ΓK -Linie. Ganz rechts sind noch einmal alle zusammengekommen skizziert, um beispielsweise die Symmetrie des s -Bandes zu verdeutlichen. Nebenbei bemerkt, ist die Breite des p -Bandes in der ΓK -Linie bzw. der Abstand der beiden Energielinien zueinander, welche in der Skizze als Begrenzungslinien der gefärbten Flächen des p -Bandes auftauchen, auf die entstehende Energielücke an den konstruierten Zonengrenzen zurückzuführen (siehe Abschnitt 1.4) und geben an dieser Stelle die Separation der zweiten Zone (meist orangefarben skizziert) von der dritten (meist lilafarben skizziert) wieder, welche zunächst aus der Konstruktion mit Hilfe der Fermi-Kugeloberflächen heraus einander berühren.

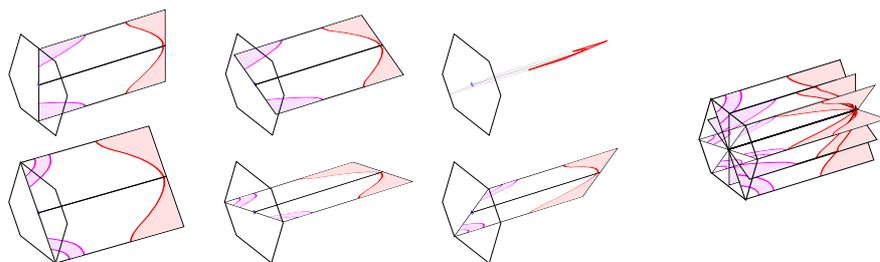


Abb. 4.32: Gemäß den Bildern 4.29 und 4.31 konstruierte Bindungsenergie-Impuls-Ebenen.

Mit derselben Vorgehensweise, gemeint ist der Vergleich von Photoemissionsspektren entlang der Normalen bei verschiedenen Anregungsenergien, sind in der Abbildung 4.33 die bereits in den

Bildern 4.27 gezeigten Spektren übereinander dargestellt und der Versuch unternommen, in diesen auch das s -band zu identifizieren, was in der Publikation von K. Horn nicht unternommen worden ist. Dabei sind die lokalen Maxima zum Teil nur marginal erkennbar, und das Photoemissionsspektrum zeigt eine geringe Signatur der Bänder. Vollständig im einfachen Modellbild behandelt, in welchem alle Übergänge erlaubt sind und jeder beliebige Endzustand im Vakuum besetzt werden kann, müßten die Spektren tatsächlich nur eine, bzw. ab 25 eV zwei, scharfe Linien aufweisen. In der Realität führen allerdings verschiedene Effekte zu Veränderungen der Spektren, von denen einige aufgeführt werden.

- Die Bandstruktur setzt sich weiter ins Vakuum fort (final band dispersion, siehe Anhang B.2), so daß die Annahme von beliebig freien Endzuständen für freie Elektronen (free electron final band) nur eine Näherung bedeutet. Genauer betrachtet sind demnach nicht alle Emissionen, d. h. Übergänge von einem Anfangszustand in einen durch Impuls- und Energieerhalt erforderlichen (passenden) Endzustand, möglich oder zumindest wahrscheinlich, so daß infolgedessen manche Photoemissionen unterdrückt sind (Direct Transition).
- Indirekte Übergänge (Indirect Transition) können auch ohne Impulserhaltung mit dem Kristallgitter zu Emissionen führen. Dabei spielen beispielsweise Streuprozesse an der Oberfläche (die Symmetriebrechung entlang der senkrechten Impulskomponente kann zu einem Verlust der Impulserhaltung bzgl. dieser Komponente führen), Phononenstreuungen oder symmetriebrechende Kristallstörungen eine Rolle. Miller u. a. (1997) So könnte zum Beispiel eine Emission aus dem Γ -Punkt erfolgen, selbst wenn die Anregungsenergie den darüberliegenden Impulsraum schneidet (Impuls verlieren anstatt Bindungsenergie abzutasten).
- Auger-Prozesse können neben einem Beitrag zur Doppelphotoemission auch in der einfachen Photoemission deutliche Spuren hinterlassen. Dabei wird in erster Näherung bei ausreichender Energie das gesamte Valenzband unter Selbstfaltung abgebildet, da sich immer zwei Elektronen die Bindungsenergie eines Kernzustandes teilen.
- Adsorbate aus dem Restgas (bei tiefen Temperaturen hauptsächlich H_2 und CO) weisen typische und zum Teil sehr diskrete Ionisationsenergien auf, so daß daraus freiwerdende Elektronen in den Spektren als lokales Maximum oder Stufe auftreten können (siehe Abb. 5.18 und Texterläuterung).

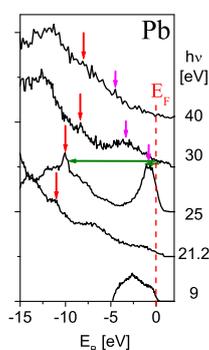


Abb. 4.33: Analog zu Abb. 4.30 nur bis tiefere Bindungsenergien. Aus dem Wissen um die Bandstruktur ist in etwa die Position der Bandemissionen durch die Pfeile angegeben. Die Farbgebung bezüglich des p - und s -Bandes ist konsistent zu den vorherigen Bildern. Die grünen Pfeile entsprechen denen aus Abb. 4.31. Generell weisen die Spektren eine kompliziertere Struktur auf, was u. a. mit den Anregungen von Kernzuständen und deren Zerfälle durch Auger-Prozesse zusammenhängt. Bei $h\nu = 25$ eV können beide Kernzustände angeregt werden (sogar mit recht hohem Wirkungsquerschnitt), auch wenn die Photoelektronen bei weitem nicht immer den Festkörper nach der Anregung verlassen können (im Falle des $5d_{3/2}$ -Kernzustandes praktisch nur, wenn die Photoelektronen senkrecht auf die Oberflächenbarriere treffen). Übrig bleibt dann die Einfachphotoemission des zugehörigen Auger-Elektrons.

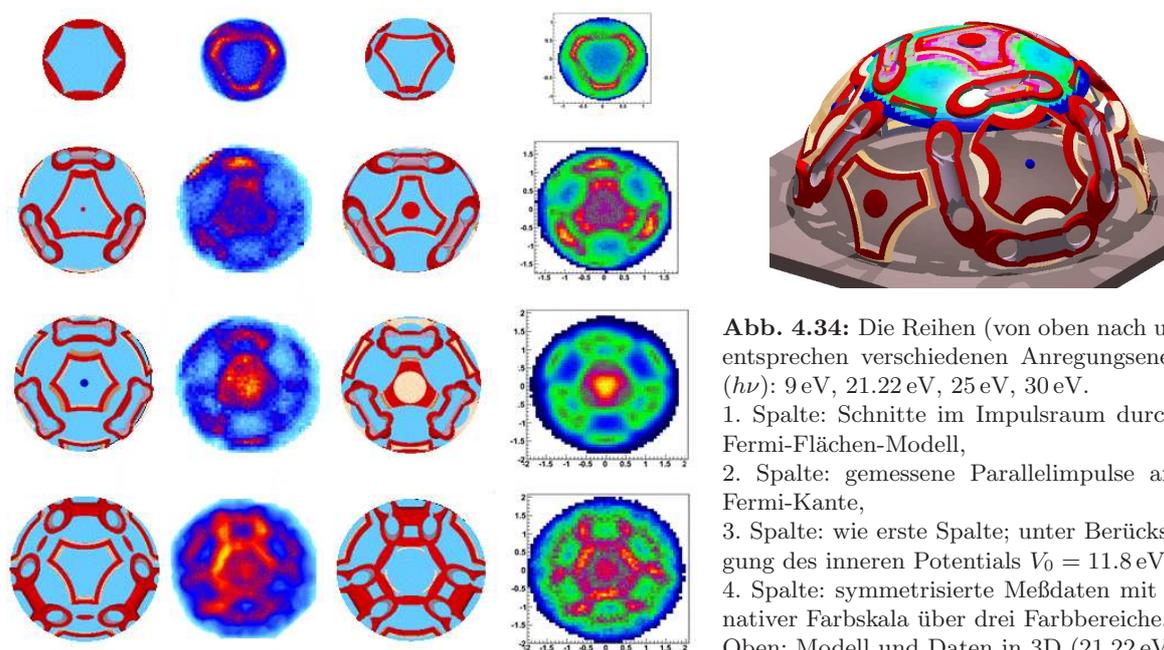


Abb. 4.34: Die Reihen (von oben nach unten) entsprechen verschiedenen Anregungsenergien ($h\nu$): 9 eV, 21.22 eV, 25 eV, 30 eV.

1. Spalte: Schnitte im Impulsraum durch das Fermi-Flächen-Modell,
 2. Spalte: gemessene Parallelimpulse an der Fermi-Kante,
 3. Spalte: wie erste Spalte; unter Berücksichtigung des inneren Potentials $V_0 = 11.8$ eV,
 4. Spalte: symmetrisierte Meßdaten mit alternativer Farbskala über drei Farbbereiche.
 Oben: Modell und Daten in 3D (21.22 eV).

Parallelimpulse

Bislang sind nur die senkrechten Impulse betrachtet worden, in der Form, daß bezüglich der Bandstruktur nur Elektronenemissionen entlang der Normalen analysiert wurden. Als nächstes werden die Parallelimpulse an der Fermi-Kante näher behandelt. Wie bereits beschrieben (z. B. im Abschnitt 1.4), wandert die Fermi-Kante eines Photoemissionsspektrums mit steigender Anregungsenergie durch den Impulsraum. Abbildung 4.34 zeigt in der zweiten Spalte die Meßergebnisse der Parallelimpulse an der Fermi-Kante bei verschiedenen Photonenenergien – die jeweilige Bildmitte entspricht der bereits behandelten Emission entlang der Normalen. Da die gezeigten Bilder für eine konstante kinetische Elektronenenergie⁵ gelten, handelt es sich bei diesen, entsprechend der Abbildung 1.20, um Projektionen von Hemisphären. In allen Bildern ist die hexagonale Symmetrie des FCC-Kristalls zu erkennen, die allerdings aufgrund der asymmetrischen Anregung durch den schiefstehenden Polarisationsvektor (siehe Abb. 4.3) unterschiedlich *ausgeleuchtet* wird. Die gezeigten Bilder sind sämtlich um 47° gegen den Uhrzeigersinn gegenüber der Orientierung im Laborraum bei der Messung gedreht, so daß eine LU -Richtung, oder auch die Projektion der ΓX -Linie beispielsweise, nach oben zeigt. Während das einfallende Licht vor der Drehung, als Projektion auf die Probe, praktisch mit der negativen X-Achse, von links kommend, übereinstimmte, kann nach der Drehung der Synchrotronstrahl als von schräg unten kommend betrachtet werden (aus der Richtung von etwa 7 Uhr [220°]).

In der ersten und dritten Spalte sind Projektionen der sphärischen Schnitte durch den dreidimensionalen Impulsraum des Fermi-Flächen-Modells gezeigt (Details hierzu unter Kapitel 1.4), wobei in der ersten Spalte das Innere Potential unberücksichtigt ist ($V_0 = 0$) und in der dritten

⁵ Aufgrund der auf einer relativ großen Skala variierenden Bandstruktur ist die Dicke der für die Parallelimpulsdarstellung gewählten Energiescheibe an der Fermi-Kante im Rahmen der gezeigten Bilder relativ unkritisch. Gewählt wurden 0.5 eV ($h\nu = 9$ eV), 1 eV ($h\nu = 21.22$ und 25 eV) und 2.5 eV ($h\nu = 30$ eV). Für die Dicke der Modellbilder ist im Impulsraum ein Wert von 0.15 \AA^{-1} benutzt worden.

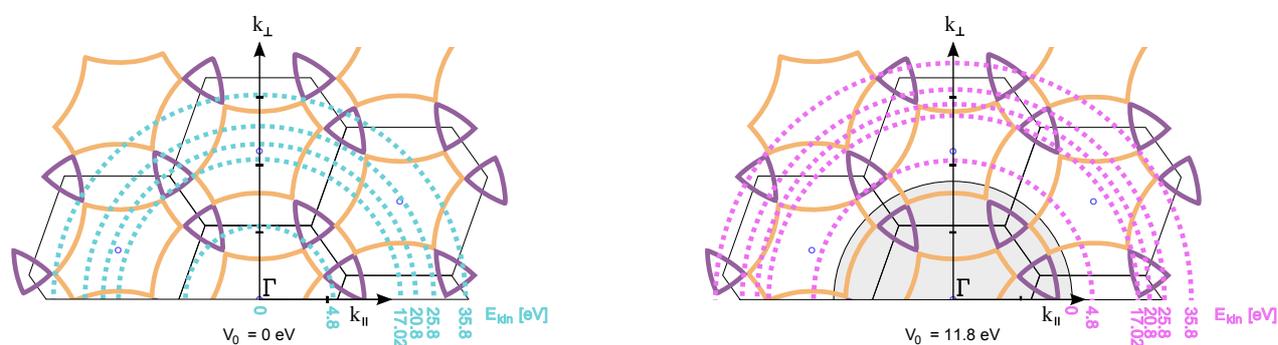


Abb. 4.35: Die Schnitte im Impulsraum aus Abbildung 4.34 in der ΓLUX -Ebene links ohne, rechts mit innerem Potential V_0 . Konstante Photonenenergien erzeugen angeregte Elektronen die vermittels der reziproken Gittervektoren im periodischen Impulsraum abgebildet und dadurch emittiert werden. Betrachtet werden hier die kinetischen Energien von Elektronen an den Fermi-Kanten ($E_{kin} = h\nu - \Phi = h\nu - 4.2 \text{ eV}$).

Spalte das innere Potential auf $V_0 = 11.8 \text{ eV}$ gesetzt ist. Dabei sind die Werte für V_0 solange variiert worden, bis es zur besten Übereinstimmung mit den Meßergebnissen kam. Gleichzeitig entspricht die Potentialtiefe von 11.8 eV exakt der in den Bandberechnungen von Horn et al. benutzten. In der letzten Spalte sind die Meßdaten nochmals durch zweimaliges Drehen um jeweils 120° symmetrisiert und mit dreistufiger, linearer Farbgradientenpalette dargestellt. Das ist insofern gerechtfertigt, als daß die durch den Polarisationsvektor verursachte Asymmetrie eine Art Gewichtungsfilter darstellt, aufgrund dessen die eigentliche elektronische Kristallstruktur verfälscht aus der Messung hervorgeht. Bei der Symmetrisierung ist noch überprüft worden, ob das Ergebnis nicht zu sehr von Artefakten, ausgelöst durch Nichtlinearitäten des Analysators, verfälscht oder gar dominiert ist, denn jede Unregelmäßigkeit wird sich in einer symmetrischen Erscheinung wiederfinden.

Zur weiteren Veranschaulichung der Unterschiede zwischen den Schnitten durch das Fermi-Flächen-Modell ist die bereits vielgezeigte ΓLUX -Ebene noch einmal in der Darstellung 4.35 herangezogen (die in Kapitel 1.4 konstruierte und hier gezeigte Schnittebene entspricht nicht ganz dem dreidimensionalen Flächenmodell, da beispielsweise die Energielücken an den Zonengrenzen noch nicht umgesetzt sind). Im rechten Bild, in welchem das innere Potential (V_0 , grau ausgefüllte Halbkugel bzw. Halbkreis) berücksichtigt ist, rücken durch den quadratischen Energie-Impuls-Zusammenhang die Schnittlinien der Messungen näher zusammen. Aus der Darstellung geht beispielsweise hervor, daß die Messung bei $h\nu = 9 \text{ eV}$ eine umgekehrte Symmetrie aufweisen sollte, als die bei den nächst höheren Anregungsenergien, da im ersten Fall der Schnitt durch die untere Hälfte der mittleren Brillouin-Zone führt, hingegen die anderen durch die obere Hälfte führen. Abgesehen davon, daß sich der Krümmungsradius mit der Anregungsenergie ändert, ist in den Messungen erkennbar, daß im oberen Bild ein kurzes Ende der Verteilung für hohe Intensitäten nach unten zeigt, während im dritten Bild ein solches nach oben ragt. Dem Bild kann weiterhin entnommen werden, welche Anregungsenergie zu wählen ist, wenn beispielsweise der Γ -Punkt mit Hilfe der G_{111} -Abbildung spektroskopiert werden soll. Der Punkt liegt knapp über der 9 eV -Messung bei 2.2 \AA^{-1} . Zur genauen Berechnung der Anregungsenergie folgt aus der Formel 4.8 zunächst 18.44 eV , wovon noch das innere Potential abgezogen werden muß, wobei sich die Energie auf 6.64 eV reduziert. Dieser Wert entspricht der kinetischen Energie von angeregten Elektronen im Festkörper und durch Hinzuaddieren der Austrittsarbeit von etwa 4.2 eV folgt schließlich für die Photonenenergie ein Wert von 10.84 eV .

Beim Anpassen des Fermi-Flächen-Modells an die Meßergebnisse sind in erster Linie das innere

Potential und die Energieaufspaltung an den Zonengrenzen variiert worden. Auffällig dabei war insbesondere, daß die hexagonale Struktur um den L -Punkt (in der $[111]$ -Ebene) bereits bei relativ niedrigen Energien in den Messungen auftauchte (vgl. Abb. 4.34 für 30 eV und z. B. Abb. 1.20, lilafarbene Innenfläche, für die gemeinte hexagonale Struktur) und auch noch bei höheren Energien (40 eV, nicht gezeigt) zu beobachten war. Als Ursache hierfür könnte vielleicht eine veränderte effektive Masse m^* stehen, denn diese wird in der Nähe der Zonengrenze recht groß bis der Impulsübertrag vom Gitter auf das Elektron an den Zonengrenzen zu stehenden Wellen führt. Daraus resultiert eine veränderte effektive Elektronenmasse, die auch negativ werden kann (nahe der Oberkante eines Bandes, Impulsübertrag vom Elektron auf das Gitter). Elektronen verhalten sich im Kristallpotential dann tatsächlich so, als hätten sie eine andere Masse, bzw. bei gleicher kinetischer Energie einen anderen Impuls. Abbildung 4.36 zeigt die gefundene Energie-Impuls-Parabel mit dem inneren Potential $V_0 = 11.8$ eV (durchgezogene Linie) und den gemessenen Energien (gekennzeichnete Kreise), bezogen auf die senkrechte Impulskomponente (Emissionen entlang der Normalen) und die Anregungsenergie. Zusätzlich sind noch die direkte Energie-Impuls-Beziehung (unterbrochene Linie) aus der Gleichung 4.8 und die Zonengrenzen (vertikale Linien) eingetragen sowie der negative Anregungsenergiebereich schraffiert. An der Zonengrenze verändert sich typischerweise die Bandstruktur (hier die free electron final band dispersion), indem sie durch Abbiegen eine Energielücke entstehen läßt (angedeutet durch die Pfeile).

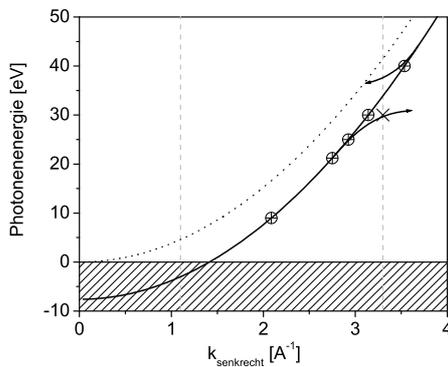


Abb. 4.36: Die vertikale Impulskomponente in Abhängigkeit der Photonenenergie, wie sie beim Anpassen des Fermi-Flächen-Modells an die gemessenen Intensitätsverteilungen nahe den Fermi-Kanten gesetzt wurde, wobei Abweichungen im Bereich der Zonengrenze (unterbrochene Linie) aufgefallen waren. Die gestrichelte Parabel spiegelt die Energie-Impuls-Beziehung wider (dabei wäre die Ordinate als kinetische Energie abzulesen), die durchgezogene berücksichtigt das innere Potential und die Austrittsarbeit. Kreise entsprechen den gemessenen Anregungsenergien und zeigen den vertikalen Impuls (Wellenvektor), für den der Schnitt durch das Modell gemacht wurde. Das Kreuz an der Zonengrenze entspräche einer höher gelegenen und besser passenden Stelle im Impulsraum als im Modell tatsächlich eingesetzt.

Wird von der Fermi-Kante zu tieferen Bindungsenergien weitergegangen, so kann dabei die Entwicklung der Fermi-Fläche bei der Betrachtung der Parallelimpulse verfolgt werden (Anhang Abb. C.2 und C.3) – innerhalb der hemisphärischen Schnittebene, welche durch die Photonenenergie und k_{\perp} (und V_0) gegeben ist.⁶ Bei einer festen Bindungsenergie verkleinert sich dann entsprechend der Kugelradius, aus welchem für $E_B = 0 = E_F$ die Fermi-Fläche nach Harrison konstruiert wurde (siehe Kapitel 1.4). Als Folge dessen schrumpfen zuerst Teile der dritten Brillouin-Zone Flächen in einen Punkt zusammen, welcher insbesondere am spektroskopierten K -Punkt, in den Bildern im Anhang auf der positiven X-Achse liegend, hervortritt (bei Bindungsenergien zwischen 3.5 eV und 6 eV)⁷. Die leere Fläche um den L -Punkt (um 60° gegenüber ΓK gedreht) sollte ebenfalls nicht

⁶Gemeint ist dabei eigentlich die Dispersion der Intensitätsmaxima auf der sphärischen Schnittebene, welche die Fermi-Fläche irgendwo im dreidimensionalen Impulsraum schneidet. Es wird also nicht der Impulsraum durchschritten, sondern die Bindungsenergien.

⁷An dieser Stelle befindet sich eigentlich die Bandlücke, und es dürfte keine Intensität zu erwarten sein. Die Wechselwirkung mit dem Kristallpotential ist aber gerade an den Zonengrenzen am größten, so daß vielleicht indirekte

linear kleiner werden, was in den Meßresultaten gut zu erkennen ist. Interessant erscheint dabei auch, daß sich der Intensitätsschwerpunkt innerhalb der Parallelimpulsebenen mehrfach verlagert, was sich beispielsweise in der dritten Bilderspalte (4.34) besonders gut beobachten läßt. Dabei löst praktisch der L -Punkt unterhalb der Energielücke (Bandstruktur Abb. B.2) den K -Punkt bezüglich der dominierenden Wechselwirkung ab, wobei verschiedene Auswahlregeln greifen (siehe z. B. Dietz u. Gerhardt (1978) für eine kurze Übersicht).

Nach der Betrachtung von Parallelimpulsen an den entsprechenden Fermi-Kanten, und also auch für feste Energien, werden im nächsten Teil die Parallelimpulse bei tiefer liegenden Bindungsenergien jenseits der Bandstruktur gezeigt. Prädestiniert hierfür bieten sich die Emissionen aus den im Blei sehr niedrig gelegenen obersten Kernzuständen an, da diese eine diskrete Energie aufweisen und sich deutlich in der Intensitätsverteilung in den Spektren abzeichnen. Die Bindungsenergie dieser Zustände ist konstant und im Unterschied zu den Zuständen im Valenzband unabhängig von der Position im Impulsraum, so daß keine Dispersion zu erwarten ist.

Photoelektronenbeugung (XPD, X-Ray Photoelectron Diffraction)

Durch die Lokalisation von Kernzuständen im Ortsraum des Festkörpers nahe den Atomzentren, können bei der Photoemission solcher Zustände diese näherungsweise als punktförmige Elektronenquelle im Gitter betrachtet werden. Ähnlich den Beugungsmechanismen von Photonen oder Teilchen am Spalt, Doppelspalt oder Gitter führt die Periodizität des Einkristalls zu konstruktiven und destruktiven Interferenzen der auslaufenden Elektronenwellen. Diese Erscheinung kann zum Beispiel systematisch angewendet werden, um Oberflächenstrukturen, insbesondere im Zusammenhang mit Adsorbaten und deren räumlicher Lage oder Bindungslängen zu analysieren. Für gewöhnlich werden tiefer liegende Kernzustände dabei betrachtet (einige 100 eV bis einige keV), weshalb in der Abkürzung XPD der Hinweis auf X-Ray gegeben ist. Wird die Winkelabhängigkeit (also die Parallelimpulse) desselben Kernzustandes (CL, Core Level) bei verschiedenen Anregungsenergien untersucht, so entsteht ein komplexes Bild der Kristallstruktur durch die verschiedenen Diffraktionsmuster der Elektronen von unterschiedlichen Wellenlängen bzw. von unterschiedlichen kinetischen Energien: $E_{kin} = h\nu - E_B(CL)$.

Im Vergleich dazu handelt es sich bei den hier untersuchten Energien von wenigen Elektronenvolt um gewissermaßen VLE-XPD (Very Low Energy XPD). Abbildung 4.37 zeigt die Parallelimpulse, d. h. die Winkelabhängigkeit der beiden Kernzustandsemissionen bei 30 eV Anregungsenergie. Die Wellenlängen der auslaufenden Elektronen betragen 5.43 Å (5.1 eV; C) bzw. 4.42 Å (7.7 eV; B) und liegen im Bereich der Gitterkonstante $a = 4.95$ Å – vor dem Austritt ins Vakuum hätten die Elektronen intrinsisch eine Wellenlänge von $\lambda = h/p = 4.02$ Å bzw. 3.55 Å.

Aus beschriebenen Gründen können die Parallelimpulsbilder symmetrisiert werden, um der realen Verteilung gerechter zu werden, was durch zweimaliges Drehen um jeweils 120° umgesetzt wurde. Abbildung 4.38 zeigt die drei Bilder A, B und C nach dieser Operation. Zusätzlich sind im ersten und zweiten Bild noch Linien gleicher θ -Emissionswinkel in 10°-Abständen von 10° bis 90° für diesen Energiebereich und bezogen auf die Parallelimpulse eingetragen. Da die Parallelimpulse auf eine konstante Energie bezogen sind, entspricht die Darstellung der Projektion einer Halbkugel-schale im dreidimensionalen Impulsraum auf die zweidimensionale Parallelimpulsebene, wodurch die Winkelstauchungen (kleiner werdende Radiusabstände) zustandekommen. Im Bild A fallen besonders deutlich zwei Strukturen auf, die durch eine vorbelastete MCP-Oberfläche verursacht sind:

Übergänge angeregt werden.

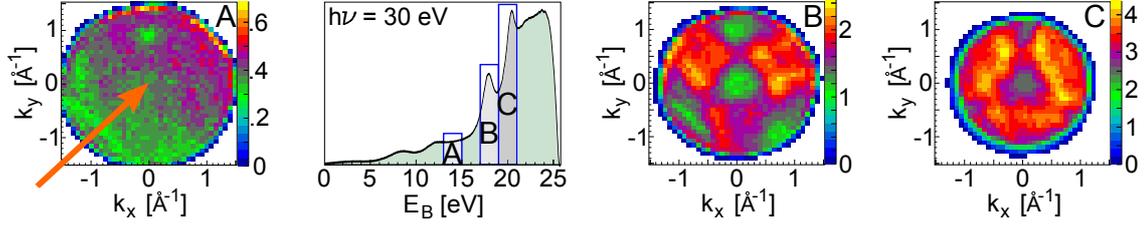


Abb. 4.37: Pb(111) bei $h\nu = 30\text{ eV}$. Im zweiten Bild ist das winkelintegrierte Photoemissionsspektrum in Abhängigkeit der Bindungsenergie gezeigt. Darin sind drei Bereiche markiert, aus denen die Elektronen selektiert worden sind, die zu den nebenstehenden Bilder A,B und C durch die Betrachtung ihrer Parallelimpulse führen. Bereich B und Bild B entsprechen dem $5d_{5/2}$ -Kernzustand, die mit dem Buchstaben C versehenen dem $5d_{3/2}$ -Kernzustand. Der Bereich A ist zum Vergleich des Symmetrieunterschiedes bei einer höheren kinetischen Energie zusätzlich gezeigt. Der Pfeil deutet die Richtung des einfallenden Synchrotronlichtes an.

das Kreisbogensegment unten links (schräge Abbildung der Probeneintrittsöffnung durch Ionenbeschuss) und der punktförmige Bereich oben (ehedem aufgefallen durch eine erhöhte Dunkelrate). Solche unsymmetrischen Erscheinungen werden durch das Symmetrisieren abgeschwächt, da sie sich nicht konstruktiv überlagern.

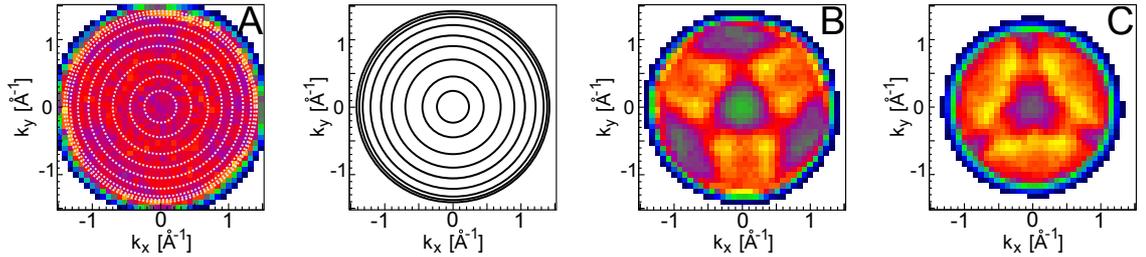


Abb. 4.38: Pb(111) bei $h\nu = 30\text{ eV}$. Im zweiten Bild sind Linien gleicher θ -Emissionswinkel in 10° -Abständen berechnet und skizziert (innerster Ring $\theta = 10^\circ$). Durch die Projektion der Impulshalbschale auf die Parallelimpulsebene entsteht eine Winkelverzerrung, wodurch der Außenbereich eine höhere Intensität aufweist. Die Bilder A,B und C entsprechen denen aus Abbildung 4.37, sind jedoch durch 120° -Drehungen symmetrisiert (B: $5d_{5/2}$ -Kernzustand, C: $5d_{3/2}$ -Kernzustand).

In den darauffolgenden Bildern (4.39) ist zur Deutung des Diffraktionsmusters zunächst die kubisch-flächenzentrierte Kristallsymmetrie im Ortsraum dargestellt (links). Die Abstände entsprechen dabei in zunehmender Reihenfolge:

1. vom Ursprung (Würfecke, orangefarben) zum nächstgelegenen flächenzentrierten Atom (grau)

$$\frac{\sqrt{2}}{2} a = 3.5 \text{ \AA}; \quad \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right], \left[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right], \left[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right]$$

2. Kantenlänge

$$a = 4.95 \text{ \AA}; \quad [100], [010], [001]$$

3. vom Ursprung zum entfernteren flächenzentrierten Atom (grau)

$$\sqrt{1^2 + 0.5^2 + 0.5^2} a = 6.06 \text{ \AA}; \quad \left[1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right], \left[\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\right], \left[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right]$$

4. vom Ursprung zur gegenüberliegenden Ecke einer Würfelseite (orangefarben)

$$\sqrt{2}a = 7 \text{ \AA}; \quad [110], [011], [101]$$

5. vom Ursprung zur gegenüberliegenden Ecke der gebräuchlichen Einheitszelle (orangefarben)

$$\sqrt{3}a = 8.57 \text{ \AA}; \quad [111].$$

Das mittlere Bild zeigt die gebräuchliche Einheitszelle aus der [111]-Richtung betrachtet, wobei durch die perspektivische Darstellung entferntere Atome kleiner erscheinen (umgekehrte Reihenfolge der Auflistung). Die Orientierung der Parallelimpulsdarstellungen war so gewählt, daß die ΓX -Linie nach oben zeigt, so daß auch im Ortsraum eine der Koordinaten [100], [010] oder [001] für den Vergleich mit der Messung nach oben ausgerichtet sein sollte. Die gestrichelten Kreislinien zeigen θ -Emissionswinkel von 40° und 50° – die Eckpunkte der Einheitszelle entlang den Achsen stehen im 45° -Winkel. Verglichen mit dem symmetrisierten Bild aus der Messung ist eine gewisse Verwandtschaft zwischen Modell und Messung zu beobachten. Die im Bild enthaltenen Wellenlängen der Elektronen mit Bindungsenergien von 17 eV bis 19 eV liegen zwischen 4.2 \AA und 4.7 \AA , womit die Wechselwirkung an den Nachbaratomen 2. und 5. der aufgeführten Liste am größten ausfallen sollte.

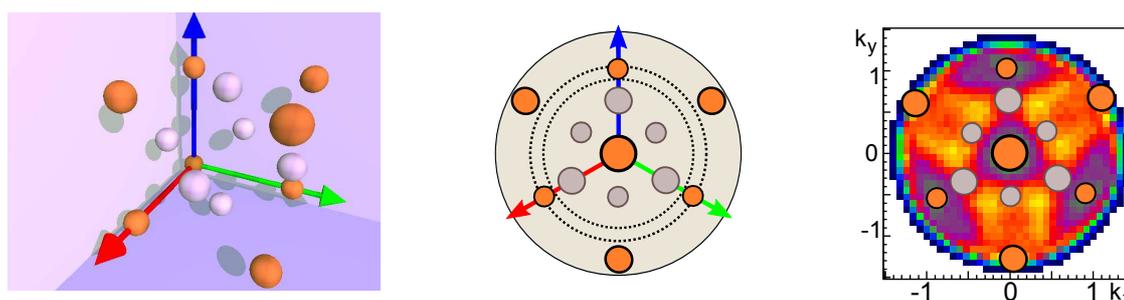


Abb. 4.39: Links: Gebräuchliche Einheitszelle im Ortsraum der flächenzentrierten kubischen Kristallstruktur von Blei. Zur besseren Unterscheidung sind die Eckatome der kubischen Struktur anders gefärbt (orangefarben) als die flächenzentrierten Atome (grau), obgleich allesamt Pb-Atome darstellen. Das schattenwerfende Licht fällt aus der 111-Richtung auf die Einheitszelle, d. h. aus derselben Entfernung bezüglich der X-Achse (grün), Y-Achse (blau) und Z-Achse (rot). Mitte: die Einheitszelle aus dem linken Bild perspektivisch aus der 111-Richtung betrachtet (entferntere Atome erscheinen kleiner). Die beiden gestrichelten Kreislinien entsprechen θ -Winkeln von 40° bzw. 50° . Rechts: Vergleich mit den Meßergebnissen aus Abb. 4.38 – die Wellenlänge der gemessenen Elektronen liegt zwischen 4.2 \AA und 4.7 \AA und somit sehr nahe an der Gitterkonstanten (Kantenlänge der Einheitszelle) $a = 4.95 \text{ \AA}$.

Winkel und Energie

Es gibt unzählige Möglichkeiten, einen Datensatz oder Teile dessen zu betrachten, da praktisch immer neue Größen und Variablen berechnet oder beliebig viele unterschiedliche Schnitte und Projektionen durch den bzw. im vierdimensionalen Datenraum gemacht werden können. Ausgangspunkt ist dabei die Flugzeit, der zweidimensionale Ort auf dem Detektor und die gefundene Häufigkeit (Intensität) oder in üblichere Größen umgerechnet und ausgedrückt, die Emissionswinkel θ und ϕ , die kinetische Energie und deren Häufigkeitsverteilung (3D-ARPES, siehe auch 2.3). Um den direkten Zusammenhang zwischen diesen Größen einmal zu veranschaulichen, ist in der Abbildung 4.40 eine gemessene Verteilung in der ursprünglicheren Form gezeigt und zusammen mit den berechneten Größen dargestellt, indem äquidistante Linien der üblicheren Variablenkombination (E_{kin} , θ , ϕ) übertragen sind. Die Abhängigkeit von der ϕ -Winkelkoordinate ist aufgrund der Schwierigkeit, ein

vierdimensionales Meßergebnis auf einer zweidimensionalen Oberfläche abzubilden, weggelassen. In guter Näherung für polykristalline Proben (hier nicht der Fall) und senkrecht stehendem Polarisationsvektor (grazing incidence, in grober Näherung durch den Einfallswinkel von 20° erfüllt) sollte ohnehin keine ϕ -Winkelabhängigkeit bestehen.

Um das Über- und Ineinanderlaufen von scharfen Strukturen zu verhindern, das bei einfachen Projektionen des kartesischen Datenraumes (Flugzeit, X, Y) entstünde, ist für das gezeigte Bild die Y-Koordinate auf ± 2.5 mm eingegrenzt; es handelt sich daher um eine aus dem vollen Datensatz herausgeschnittene Scheibe. Bei vollständiger ϕ -Symmetrie könnte auch alternativ der Radius auf dem Detektor gegen die Flugzeit aufgetragen werden, um so den gesamten Dateninhalt darstellen zu können, allerdings mit den Nachteilen, daß die dadurch entstehende Abbildung noch raumwinkelkorrigiert werden müßte (aufgrund der wachsenden Kreisumfänge) und sich systematische Fehler des Analysators aufaddieren würden – während der statistische Fehler gleichzeitig kleiner würde. Die Meßdauer betrug 150 min bei niedriger Aufnahmezeit, um für die Koinzidenzmessung von Elektronenpaaren (Ergebnisse im nächsten Kapitel) nicht zu viele zufällige Zweielektronenereignisse zu erzeugen. Bei entsprechend hoher Aufnahmezeit (z. B. 300 kHz, Wiederholungsrate der Lichtpulse liegt bei 1.25 MHz) verkürzt sich die Meßdauer auf nur eine Minute, unter der Voraussetzung, daß auf eine hinreichend schnelle Datenaufnahme zurückgegriffen wird.

Das gemessene Spektrum zeigt eine Vielzahl von Strukturen, von denen die Intensitätsmaxima, die entlang verschiedener Linien gleicher Energie führen, am deutlichsten hervortreten. Als dispersiv wären solche Strukturen zu bezeichnen, die abhängig vom Parallelimpuls und damit vom θ -Winkel eine Art Modulation oder Varianz zeigen und nicht exakt auf einer Energielinie liegen, was im gezeigten Bild nicht der Fall zu sein scheint. Transformiert in den Impuls-Energie-Raum (Abb. 4.41) und genauer betrachtet ist allerdings die Dispersion des s - und p -Bandes gut nachzuvollziehen. Gezeigt ist neben der Messung bei 30 eV Anregungsenergie aus Abbildung 4.40 noch eine bei 25 eV Photonenenergie, aufgenommen mit niedrigerem Extraktionsfeld (6.5 V/4.87 cm) und überlagertem Magnetfeld. Vereinzelt sind solche höher auflösenden Messungen im Magnetfeld durchgeführt wor-

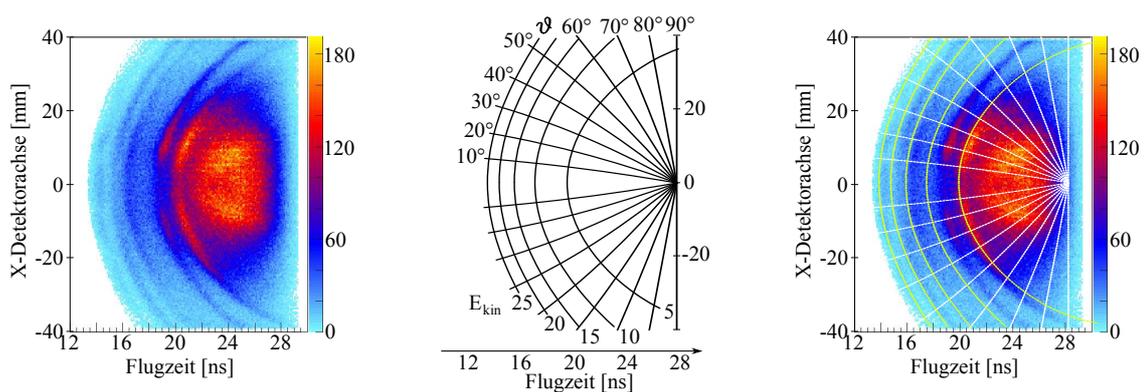


Abb. 4.40: Pb(111) bei $h\nu = 30$ eV, $T = 5$ K und 20° Einfallswinkel des Lichts. Aufgetragen ist das gezeigte Flugzeitspektrum in Abhängigkeit der farbig skalierten Intensität [Anzahl gemessener Ereignisse] und einer Detektorordinate (X), wobei die andere Ortskoordinate (Y) auf einen Bereich von ± 2.5 mm beschränkt ist; betrachtet wird also die Projektion einer 5 mm dicken Scheibe, die aus der Mitte der Gesamtflugzeitverteilung herausgeschnitten wurde. Die Meßdauer für diesen Datensatz betrug 150 min bei etwa 2 kHz Aufnahmezeit. Im mittleren Bild sind Linien gleicher kinetischer Energie in 5 eV-Abständen und Linien gleicher Emissionswinkel θ in 10° -Abständen für den Analysator bei dem gewählten homogenen Absaugfeld von 35 V/4.87 cm berechnet.

den aufgrund des Meißner-Ochsenfeld-Effektes in der Umgebung einer supraleitenden Probe ist bei den meisten Messungen jedoch darauf verzichtet worden.

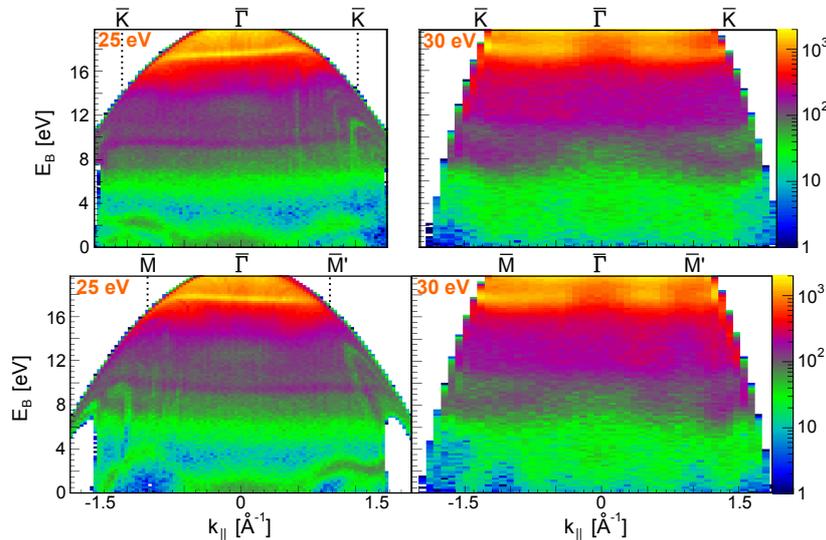


Abb. 4.41: Parallelimpulse, aufgetragen gegen die Bindungsenergie für Schnitte in der ΓLUX -Ebene (unten) und in der ΓLWK -Ebene (oben) bei einer Anregungsenergie von 25 eV (links) bzw. 30 eV (rechts). \bar{K} ist die Projektion eines der äußeren K -Punkte auf die 111-Oberfläche (vgl. Abb. 1.4, blaue Linie), \bar{M} entspricht der Projektion eines L -Punktes, $\bar{\Gamma}$ der des zentralen Γ -Punktes und \bar{M}' der eines X -Punktes. Die Skalierung der Parallelimpulsachsen ist für übereinanderstehende Bilder identisch, die der Bindungsenergie für nebeneinanderstehende.

In den beiden Bildern links ist jeweils unten zwischen Null Bindungsenergie an der Fermi-Kante und 4 eV Bindungsenergie die Dispersion des p -Bandes zu erkennen (die schiefstehenden parabelartigen Strukturen am linken Rand bis $E_B = 10$ eV und am rechten Bildrand bis $E_B = 12$ eV sind Detektorartefakte, verursacht durch die Trajektorienberechnung mit Magnetfeld und Zeitsummenverzerrungen am Rand der bildgebenden Anode). Erwartungsgemäß ergibt sich im unteren Bild eine rechts-links-Asymmetrie (links eine tiefe Parabel, rechts eine Welle mit darunter liegender sehr kleiner Parabel), da hier der dargestellte Parallelimpuls entlang der $\bar{\Gamma}\bar{M}$ -Linie führt, also entlang der Verbindungslinie zwischen den auf die Oberfläche projizierten Punkten $\bar{\Gamma}$ und L . Das bedeutet, daß die herausgeschnittene Impulsscheibe der Dicke $\pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ irgendwo in der oft gezeigten ΓLUX -Ebene liegt, in welcher stets der senkrechte Impuls und der Parallelimpuls als Koordinatensystem zugrundeliegen – dieser Parallelimpuls ist im unteren Bild aus den Daten ausgewählt. Die ΓLUX -Ebene weist bezüglich der senkrechten Impulskoordinate keine Achsensymmetrie auf, sondern lediglich eine Punktsymmetrie, so daß in den gemessenen Daten in dieser Ebene ebenfalls keine spiegelsymmetrische Verteilung zu erwarten wäre. Dagegen zeigt das obere Bild Parallelimpulse, die in Richtung der $\bar{\Gamma}\bar{K}$ -Linie liegen und entsprechend in der achsen- und punktsymmetrischen ΓLWK -Ebene wiederzufinden wären (vgl. Abb. 1.4). Hier zeigt das p -Band deutlich sowohl rechts als auch links eine Aufspaltung in einen oberen (bei niedrigerer Bindungsenergie, d. h. im Bild unten) und unteren Teil.

Um den Vergleich mit der berechneten Bandstruktur (im Anhang Abb. B.2) zu vereinfachen, ist in der Abbildung 4.42 noch einmal die ΓLUX -Ebene mit dem Umriß einer Brillouin-Zone (blaue, unterbrochene Linie) skizziert und zusammen mit dem Meßergebnis dargestellt. Aus dem Bild, wie beispielsweise auch schon aus Bild 4.35, geht hervor, daß bei der Anregungsenergie von 25 eV der K -Punkt ziemlich genau auf der halbkreisförmigen Schnittlinie liegt, bzw. dreimal in der hemisphärischen Schnittebene im vollperiodischen reziproken Raum des Kristalls auftaucht. Darstellungsgrundlage der berechneten Bandstruktur sind hingegen Pfade zwischen den Hochsymmetriepunkten des reziproken Gitters, von denen zwei im Bild exemplarisch eingezeichnet sind:

ΓK (braun) und ΓL (grün) – das K hier ist nicht zu verwechseln mit dem K , welches durch die Projektion auf die Oberfläche das \bar{K} erzeugt, da die ΓLUX -Ebene keinen der außen liegenden K -Punkte schneidet (vgl. Abb. 1.4). Die ΓL -Linie könnte auch noch nach hinten verlängert werden oder auch entlang der senkrechten Impulskomponenten eingetragen werden, und ähnliches gilt für weitere Hochsymmetrielinien, wie in Abb. 4.32 z. T. durchgeführt; da jedoch keiner dieser geraden Pfade einer konstanten Anregungsenergie entspricht, reichen zur Veranschaulichung derer zwei. Im Hinblick auf die berechnete Bandstruktur kann der K -Punkt alleine betrachtet werden und zeigt übereinstimmend die Aufspaltung des p -Bandes (besser erkennbar in Abb. 4.42). Auf der anderen Seite führt die gemessene Schnittlinie knapp am L -Punkt vorbei, und auch hier findet sich übereinstimmend die höchste Bindungsenergie des p -Bandes entsprechend an der \bar{M} -Stelle in Bild 4.41. Die Übereinstimmung für $k_{\parallel} = 0$ (normal emission) war bereits in der vorangegangenen Analyse 4.30 gefunden worden. Der ΓX -Pfad kreuzt etwas entfernt vom X -Punkt die gemessene Schnittlinie und zeigt ebenfalls übereinstimmend etwa 3 eV Bindungsenergie. Zur Vervollständigung ist noch in Abbildung 4.43 die entsprechende Darstellung für den zweiten Parallelimpulsschnitt (oben links aus 4.41) entlang der Hochsymmetriepunkte $\bar{\Gamma}$ und \bar{K} gezeigt. Die beiden Schnittlinien weisen einen Winkel von 30° zueinander auf und kommen jeweils drei mal in 120° -Abständen in der gesamten Parallelimpulsebene vor (in den Darstellungen in Abb. 4.34 zeigt beispielsweise die $\bar{\Gamma M}$ -Linie nach oben und die $\bar{\Gamma K}$ -Linie 30° dazu gedreht, wobei die Drehrichtung durch die Achsensymmetrie keine Rolle spielt).

Das s -Band hingegen ist nur in der 30 eV-Messung mit dem typischen Dispersionsverlauf zwischen 7 eV Bindungsenergie an den Zonengrenzen und etwa 11 eV nahe der Zonenmitte eindeutig zu erkennen. In erster Näherung entspricht der Verlauf des s -Bandes einer Parabel, deren Scheitelpunkt im Γ -Punkt sitzt (vgl. Abb. 4.32), so daß das Bandminimum (bottom of band) nur bei einer

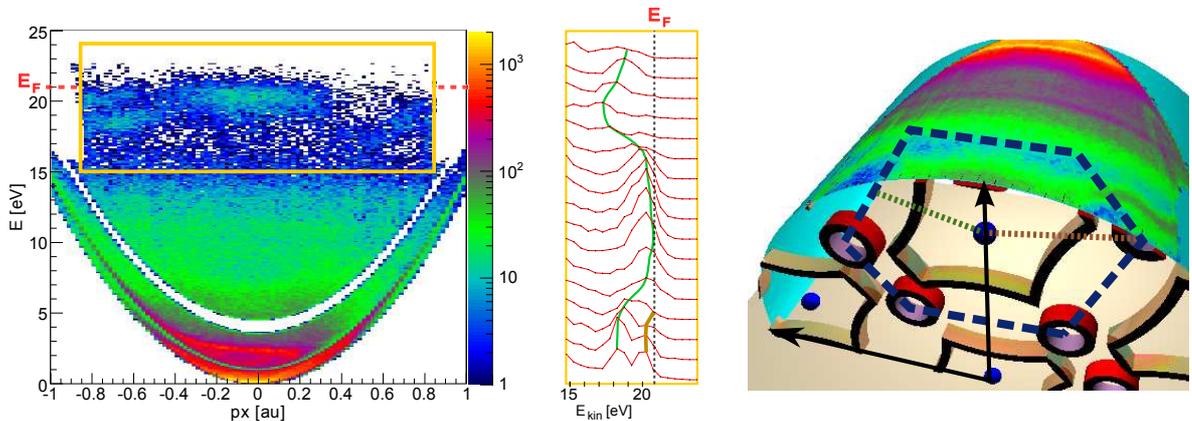
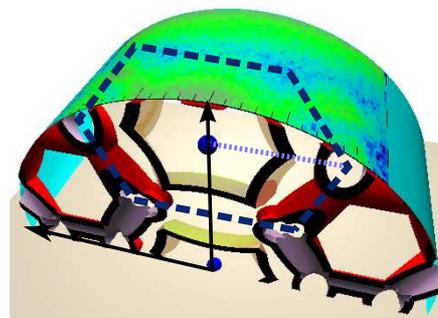


Abb. 4.42: Im linken Bild ist aus einer vergleichbaren Messung bei gleichem Magnetfeld, aber niedrigerer Absaugspannung von batteriegespeisten 1.5 V (bei der Messung aus Abb. 4.41 waren es 6.5 V) das entsprechende Spektrum gezeigt, hier allerdings für eine etwas dünnere Impulsscheibe der Dicke ± 0.1 a.u. ($\pm 0.189 \text{ \AA}^{-1}$). Daneben ist der eingerahmte Bereich des p -Bandes durch eine Serie von eindimensionalen Graphen in 0.1 a.u.-Abständen dargestellt. Der markierte Verlauf der lokalen Intensitätsmaxima durch die beiden Linien zeigt oben das tiefe Absinken in der Nähe des L -Punktes und unten die Aufspaltung in der Nähe des K -Punktes (Meßdauer: 14 min bei 4.5 kHz Aufnahme-rate). Rechts: Das Bild aus 4.41 unten links ist an die entsprechende Stelle im Impulsraum als Projektion auf einen Zylinder, dessen Symmetrieachse die Bindungsenergie widerspiegelt, zusammen mit dem Fermi-Flächen-Modell gelegt. Mit unterbrochenen Linien sind außerdem die Zonengrenze (blau), der ΓK -Pfad (braun) und der ΓL -Pfad (grün) skizziert.

Anregungsenergie von 10.8 eV (bzw. in der nächsten Brillouin-Zone bei 66 eV, übernächste 158 eV, usw.) erfaßt werden kann. Bei 30 eV wird diese Parabel, die an den verschiedenen Zonengrenzen unterschiedlich stark abknickt, mit dem entsprechenden Kreissegment vom Radius der Anregungsenergie durchschnitten, was zu entsprechenden Deformierungen der Schnittparabel führt. Aufgrund der geringeren Energieauflösung durch das größere Extraktionsfeld (35 V ohne die Verwendung eines Magnetfeldes) und bedingt durch die höhere Anregungsenergie und den daraus resultierenden schnelleren Elektronen, erscheint in dieser Messung das p -Band weniger scharf. Die hemisphärische Schnittebene durch den Impulsraum liegt etwas höher als die der konstanten Anregungsenergie von 25 eV und führt ziemlich genau durch den X -Punkt, so daß der Bandverlauf im Vergleich zwischen den beiden Messungen bei unterschiedlicher Photonenenergie nicht identisch, sondern lediglich ähnlich sein kann.

Abb. 4.43: Das Bild oben links aus 4.41 ist für den Bereich von $E_B = 0$ eV bis 7 eV an die entsprechende Stelle in der $\Gamma L W K$ -Ebene im Impulsraum als Projektion auf einen Zylinder, dessen Symmetrieachse die Bindungsenergie widerspiegelt, zusammen mit dem Fermi-Flächen-Modell gelegt. Mit unterbrochenen Linien ist außerdem die Zonengrenze (blau) und der ΓK -Pfad (lila) skizziert.



An den oberen Bildrändern tauchen bei 18.1 eV und 20.7 eV Bindungsenergie die Emissionslinien der Kernzustände auf, die erwartungsgemäß keine Dispersion aufweisen, sondern lediglich Intensitätsschwankungen aufgrund von Diffraktionen im Kristallgitter zeigen.

In der Abbildung 4.44 sind die Daten aus der $h\nu = 40$ eV-Messung gezeigt, wobei die kinetische Energie der gemessenen Elektronen aufgetragen ist gegen ihre θ -Winkel (nicht raumwinkelkorrigiert). Die Emissionen aus den beiden Kernzuständen weisen unabhängig vom θ -Winkel immer die jeweils gleiche Energie auf. Hingegen zeigt das p -Band (um $E_{kin} = 30$ eV) eine grob zu erkennende Dispersion, die allerdings durch das Integrieren über den gesamten ϕ -Winkel sehr breit und verlaufen erscheint. (Zu besonderen Analysezwecken ist zusätzlich eine 7%-Intensitätsmodulation in Abständen von einer Nanosekunde dem Spektrum hinzugefügt, wodurch die schwach sichtbaren Parabelstrukturen hervortreten.) Gut ablesbar ist in dieser Darstellung der Verlauf der Raumwinkelakzeptanz des Analysators bei 35 V Absaugspannung und ohne zugeschaltetem homogenen Magnetfeld.

Die folgende Formel beschreibt die Funktion, welche in Abbildung 4.44 dem Histogramm zugefügt ist (magentafarbene Linie). Sie gibt an, unter welchem Öffnungswinkel θ ein Elektronenpaar emittiert wird, dessen zwei Partnelektronen die gleiche kinetische Energie aufweisen: $E_{kin}(e_1) = E_{kin}(e_2)$ und dessen Energiesumme der Fermi-Energie entspricht: $2 \cdot E_{kin} = h\nu - 2\Phi$. Weiterhin ist der Parallelimpuls mit dem Wert k_F festgelegt ($k_F = 1.57 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$) und der Gesamtimpuls durch die zur Verfügung stehende Energie im Nenner des Bruchs ausgedrückt (der Faktor $1/2$ im Bruch unter der Wurzel rührt daher, daß es sich um ein Zweielektronenereignis handelt und jedes Elektron die Hälfte der Anregungsenergie bekommt). Die gewählten Bedingungen beschreiben demnach Cooper-Paare, deren senkrechte Impulskomponenten im Anfangszustand Null entsprechen. Beide Ordinaten besitzen im Diagramm für die Öffnungswinkelfunktion gleichermaßen Gültigkeit, wobei

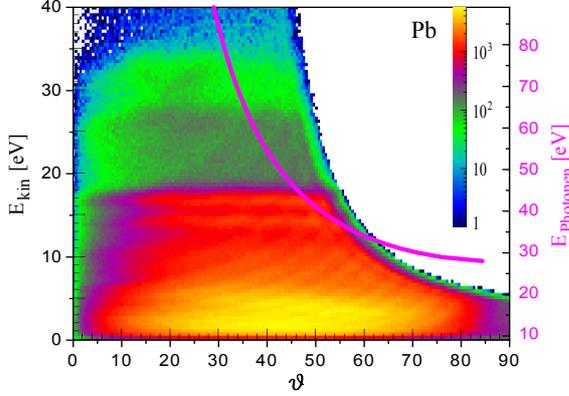


Abb. 4.44: Pb(111) bei $h\nu = 40$ eV und 35 V Absaugspannung. Gezeigt ist die photoelektrische Intensität (farbskaliert, nicht raumwinkelkorrigiert) in Abhängigkeit des θ -Winkels und der kinetischen Energie der gemessenen Photoelektronen. Zusätzlich ist der errechnete Winkel für die beiden Elektronen eines Cooper-Paars (mit der jeweiligen Bedingung $k_{\perp} = 0$ und $k_{\parallel} = k_F$) in Abhängigkeit der kinetischen Energie auf der linken und in Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu$ auf der rechten Ordinate dargestellt (magenta). Erst ab $h\nu = 27.6$ eV kann es zu einer Emission zweier Cooper-Paar-Elektronen kommen, wenn beide der gewählten Bedingung $k_{\perp} = 0$ und $k_{\parallel} = k_F$ genügen. Ein ausreichend guter Nachweis bei der typischen Extraktionsspannung von 35 V tritt ab $h\nu = 40$ eV ein.

rechts die Photonenenergie steht und links die kinetische Energie aufgetragen ist, welche für beide Elektronen bedingungsgemäß gleich groß ist:

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{k_F}{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2 m_e \left(\frac{h\nu - \Phi}{2} \right)}} \right). \quad (4.9)$$

Eine andere Darstellungsform desselben Dateninhalts ist die Abbildung 4.45, in der noch das Ergebnis einer Messung bei 25 eV Photonenenergie hinzugefügt ist. Dabei wird die gemessene Häufigkeitsverteilung nicht durch die Farbskala ausgedrückt, sondern durch die Höhe eines eindimensionalen Graphen, von denen dann mehrere knapp übereinandergelegt werden. Da auch in dieser Darstellung über den vollen ϕ -Winkel integriert und keine Raumwinkelkorrektur durchgeführt wurde, sind nicht alle Strukturen besonders geeignet betrachtbar, dafür kann jedoch der Eindruck über die alleinige Abhängigkeit des θ -Winkel gewonnen werden.

4.3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

Hochtemperatursupraleiter mit CuO-Gruppen werden auch als Kuprate bezeichnet. La_2CuO_4 ist beispielsweise in dieser Form ein Isolator und wird erst nach ausreichender Dotierung mit Strontium metallisch. Der Kristallaufbau solcher Verbindungen zeichnet sich dadurch aus, daß die Kupferoxide feste Ebenen bilden, so daß insgesamt ein geschichteter Kristall entsteht. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ weist zwei solcher Ebenen innerhalb einer Einheitszelle auf, die im Kristallaufbau durch isolierende Ebenen voneinander getrennt sind, worauf beispielsweise die hohe Abhängigkeit der Londonschen Eindringtiefe oder die der Kohärenzlänge von der Orientierung des Kristalls zurückzuführen ist (siehe Tabelle 1.2). Auch der Impulsraum bildet sich im Wesentlichen zweidimensional mit den Ebenen aus, womit gemeint ist, daß die senkrechte Impulskomponente keine zusätzliche Dispersion bewirkt, sondern die Parallelimpulsdispersion zu einem achsensymmetrischen Zylinder aufbauend ständig reproduziert. Der Γ -Punkt beispielsweise kann daher mit jeder beliebigen Photonenenergie angeregt werden, während im Fall des Bleikristalls das nur für diskrete Anregungsenergien möglich ist.

Eine erste große Hürde bei der Untersuchung von Hochtemperatursupraleitern in der Form von einkristallinen Kupraten wie $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ besteht darin, den Nachweis zu erbringen, daß die ge-

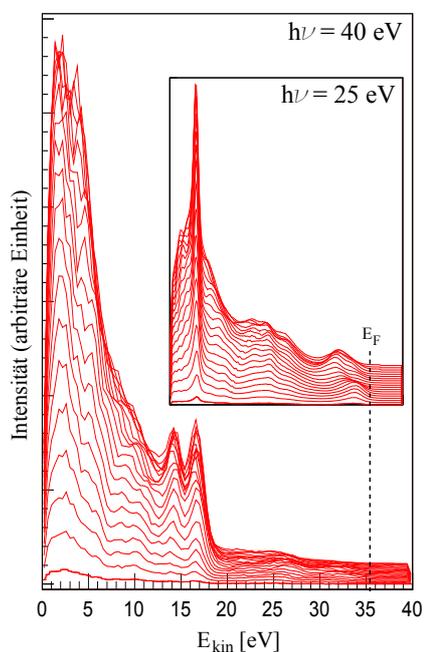


Abb. 4.45: Energieverteilungskurven (EDC) für verschiedene θ -Winkel von Pb(111) bei $h\nu = 40$ eV. Zwei benachbarte Linien entsprechen einer θ -Differenz von 2.5° , wobei die Verteilung von $\theta = 0$ (normal emission) beginnend bis $\theta_C = 47.5^\circ$ reicht. Bei diesem kritischen Winkel können noch alle Elektronen bis zur maximalen kinetischen Energie von 35 eV detektiert werden (vgl. Abb. 4.44, die linear skalierten Linien hier entsprechen vertikalen Schnitten von links nach rechts durch das logarithmisch farbskalierte Energie- θ -Spektrum). Im inneren Fenster ist eine entsprechende Darstellung von Messungen bei $h\nu = 25$ eV gezeigt, wobei die Energieachse auf gleiche Bindungsenergien normiert ist. Durch die Vergrößerung des Raumwinkels (ϕ -integriert) wächst die Intensität mit zunehmendem Öffnungswinkel θ . Zu erkennen ist die Dispersion des p -Bandes (bis 6 eV unterhalb E_F), das angrenzende, separierte s -Band (6 bis 15 eV unterhalb E_F) sowie der $5d_{5/2}$ -Kernzustand (core level) in beiden Messungen und der $5d_{3/2}$ -Kernzustand der O-Schale im großen Bild.

messenen Spektren auch tatsächlich der vermeintlichen Probe zugeordnet werden können. Während die Silberfilme und der Bleieinkristall schon von den Abmessungen her eine komfortable Sicherheit gewährleisten das einfallende Licht auch vollständig auf der Probe platziert zu haben, handelt es sich bei den einkristallinen Hochtemperatursupraleitern für jede Messung um eine individuelle Einzelprobe von unregelmäßiger Form und Größe, die wesentlich näher an der fokalen Ausdehnung liegt und daher immer wieder die Frage aufwirft, ob das Synchrotronlicht die Probe trifft oder getroffen hat. Um einen Bezug dabei herstellen zu können, werden verschiedene Referenzmessungen, die mit Hilfe von anderen Analysatoren und Experimentierstationen aufgenommen wurden, gezeigt. Beginnend mit Abbildung 4.46 ist zunächst eine Messung bei 25 eV Photonenenergie gezeigt, in welcher der durchschnittliche Energiebereich bis unter die Valenzbandemission reicht (aufgrund der festen Elektronenenergie im Analysator, Pass Energy = 2 eV, kann nicht das vollständige Spektrum bis $E_{kin} = 0$ eV gemessen werden).

Die gemessene Intensitätsverteilung der Valenzbandemission setzt sich aus vielen Bestandteilen zusammen. Starke Beiträge kommen aus den verschiedenen anordbaren Kupferoxidbereichen, die sich je nach ausgerichteter Orbitalsymmetrie der beiden Elemente zu bindenden, antibindenden und nichtbindenden Konfigurationen von kovalenten Elektronenbindungen zusammenschließen könnten und zu einem Mischzustand hybridisieren. Der antibindende Anteil führt zu einem deutlich separierten Band mit besetzten und unbesetzten Zuständen an der gegenüber dem Isolator nun durch Dotierung meßbar gemachten Fermi-Kante, die letztlich verantwortlich für die supraleitende Phase ist. Im rechten Bild zeichnet sich das separierte Band durch das Intensitätsminimum bei etwa 0.3 eV Bindungsenergie ab und bildet im supraleitenden Zustand die scharfe Spitze an der Fermi-Kante (quasi-particle peak). Auch hier gilt wie bei anderen einkristallinen metallischen Proben, daß die Fermi-Kante zwar bei jeder Anregung und auch unter allen Emissionswinkeln bei $E_F = h\nu - \Phi$ gemessen werden kann, aber nur an bestimmten Stellen im jetzt zweidimensiona-

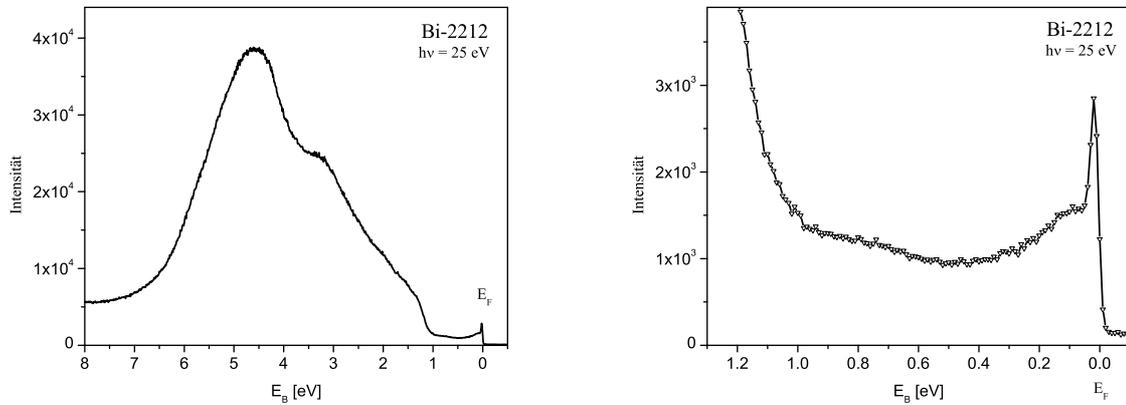


Abb. 4.46: Photoemissionsspektrum von Bi-2212 bei $h\nu = 25$ eV, gemessen mit einer Scienta SES-2002 an der Swiss Light Source (SLS) am Paul-Scherrer-Institut (PSI) bei etwa 15 K, 45° Lichteinfallswinkel und senkrecht zur Probe ausgerichteter Analysatorlinse (normal emission). Im linken Bild ist das komplette Valenzband abgebildet, im rechten Bild lediglich die Intensität in der Nähe der Fermi-Kante.

len Impulsraum auch die obersten besetzten Zustände im entsprechenden Band (bzw. allgemeiner in den entsprechenden Bändern) die Fermi-Fläche als Schnittfläche zwischen der Fermi-Energie und den dispersiven Bänderflächen bilden (detailliertere Übersichten finden sich beispielsweise in Campuzano u. a. (2002) und Damascelli u. a. (2003)). Winkelaufgelöst, oder auch aufgelöst nach den Parallelimpulsen, wird sich eine dispersive Änderung der Valenzbandstrukturen zeigen, aber auch das im Zusammenhang mit der Supraleitung stehende Quasiteilchen-Maximum an der Fermi-Kante wird entsprechend der Fermi-Flächenstruktur Variationen aufweisen. An dieser Stelle sei bemerkt, daß die dramatische Veränderung an der Fermi-Kante im supraleitenden Zustand in der Form der scharfen Spitze in erster Linie eine Eigenart dieses speziellen Hochtemperatursupraleiters Bi-2212 unter den CuO-Supraleitern ist (Damascelli u. a. (2003), Seite 514; Quasiteilchen-Maximum bei Pb z. B. Chainani u. a. (2000)). Im Gegensatz dazu kann bei allen Supraleitern bei hinreichend gutem Auflösungsvermögen eine Verschiebung der Fermi-Kante (von etwa 1 meV bei Pb, bis 30 meV bei Bi-2212) durch das Öffnen der Energielücke beim Phasenübergang beobachtet werden, wobei die Verschiebung eine Temperaturabhängigkeit in der Form von Abb. 1.15 zeigt.

Abbildung 4.47 zeigt links das Spektrum aus Abb. 4.46, nur aufgesplittet in eine Serie von winkelaufgelösten Spektren, wobei die verschiedenen Emissionswinkel aneinander angrenzen. Die elektrostatische Optik des Analysators bildet einen langen Eintrittsspalt (die Spaltbreite ist variierbar und wirkt sich auf die Winkelauflösung aus) auf einen+ ortsempfindlichen Detektor ab (Phosphorschirm mit CCD-Kamera), der dann in einzelne Bereiche von wählbarer Breite unterteilt werden kann, wodurch die winkelaufgelösten Spektren entstehen. Im rechten Bild findet sich eine skizzierte Übersicht einiger fundamentaler Eigenschaften des separierten Bandes an der Fermi-Kante wieder. Die Breite der Brillouin-Zone von insgesamt 2π skaliert sich auf $2\pi/a = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$, so daß die zum Γ -Punkt nahegelegenste Zonengrenze bei $\bar{M} = 0.82 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Die im linken Bild gezeigte Serie entspricht einem gemessenen Pfad, beginnend in der Nähe des \bar{M} -Punktes und entlang der Zonengrenze Richtung X führend, wobei etwa die Hälfte der $\bar{M}X$ -Strecke abgedeckt ist. Der Vergleich zu einer entsprechenden Messung mit dem Flugzeitanalysator (COLTRIMS-Aufbau) ist in der Abbildung 4.48 gezeigt, wobei versucht worden ist, die gleiche Stelle im Impulsraum aus-

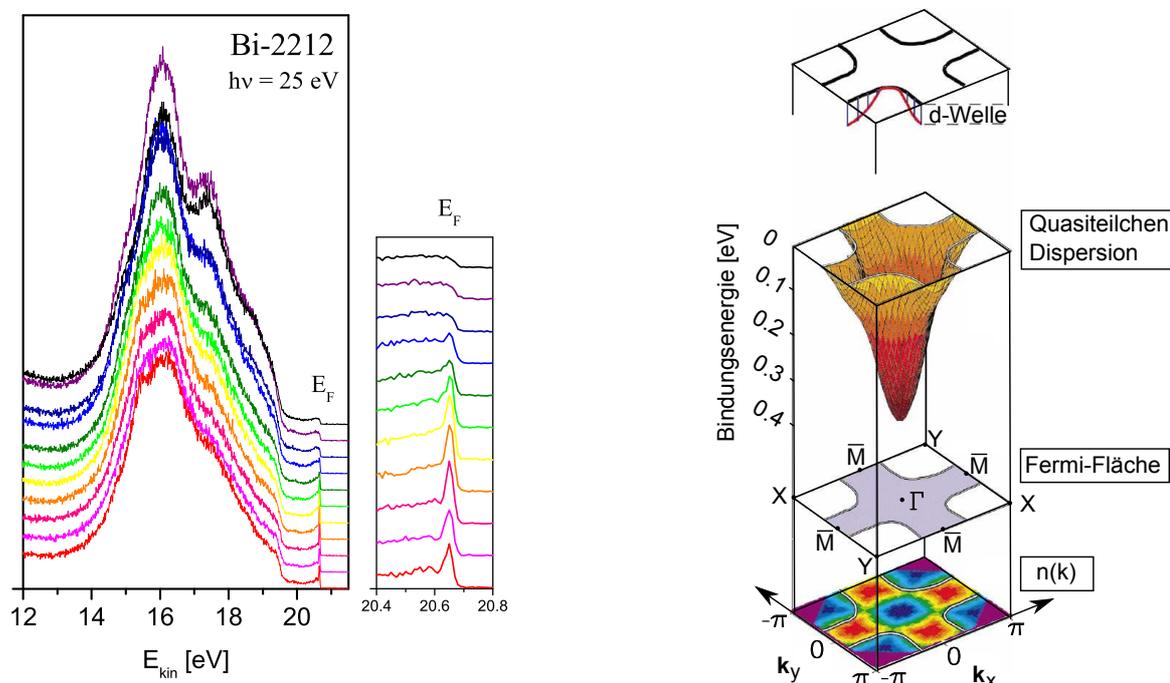


Abb. 4.47: Links: Das gleiche Spektrum aus Abb. 4.46, nur winkelaufgelöst und durch die kinetische Energie ausgedrückt. Rechts (v. oben n. unten, zu Teilen entnommen aus Damascelli u. a. (2003)): „d-Welle“ entlang dem Rand der Fermi-Fläche ist die Größe der in der supraleitenden Phase entstehenden Energielücke nicht überall gleich groß. Aus der Brillouin-Zonenmitte betrachtet weist sie die Winkelabhängigkeit ähnlich eines *d*-Orbitals auf mit Minima auf den Diagonalen bei 45°. „Quasiteilchen Dispersion“: Das lokale Intensitätsmaximum im Zusammenhang stehend mit den Quasiteilchen liegt in winkelaufgelösten Photoemissionsspektren abhängig vom Parallelimpuls bei minimal verschobenen Bindungsenergien bis etwa 0.3 eV (Dispersion). „Fermi-Fläche“: Skizziert ist die Projektion des oberen Bandes; die Fermi-„Fläche“ ist eigentlich nur der Grenzbereich zwischen innen und außen. „*n*(*k*)“: Besetzungsdichte abhängig vom Parallelimpuls (Wellenvektor) im separierten Band.

zuwählen. Integriert ist dabei über einen Parallelimpulsbereich von jeweils $\pm 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ für beide Impulskomponenten. Zwar sind beide Experimente bei 25 eV Anregungsenergie gemessen, ihnen liegen allerdings andere Proben⁸ und ein anderer Lichteinfallswinkel zugrunde: Einfallswinkel $\theta = 45^\circ$, p-polarisiert und Einfallsrichtung $\bar{M}\Gamma$ im Fall des hemisphärischen Analysators am PSI bzw. $\theta = 20^\circ$, p-polarisiert und Einfallsrichtung $X\Gamma$ im Falle des flugzeitspektroskopischen Analysators am BES-SY. Wahrscheinlich sind die unterschiedlichen Skalierungsfaktoren (28.6, 20 und 14.3), welche zum Anpassen der Daten wie im Diagramm beschriftet verwendet wurden, auf eben diese anregungsgeometrischen Unterschiede zurückzuführen. Die hin zu größeren Bindungsenergien ansteigende Flanke der Valenzbandemission zeigt noch einen einigermaßen übereinstimmenden Verlauf, jedoch klingt dieser nicht in ähnlicher Weise stark ab, sondern scheint einen viel größeren Streuuntergrund aufzuweisen.

Ebenfalls gezeigt ist rechts unten die gemessene Fermi-Fläche zwischen Null und 1 eV Bindungsenergie in Einheiten von $1/\text{\AA}$ (vgl. Abb. 4.47 oder beispielsweise Graf u. a. (2008)). Üblicherweise wird eine solche Messung nur an einer Stelle im Impulsraum durchgeführt und dann aufgrund der ge-

⁸Bei der Messung mit dem eigenen Aufbau ist hier Pb-Bi2212 verwendet worden, bei dem ein kleiner prozentualer Anteil von Bi-Atomen durch Pb-Atome substituiert ist

gebenen Kristallsymmetrie entsprechend gespiegelt (siehe z. B. Graf u. a. (2008)), so daß eine Symmetrisierung auch hier angebracht erscheint und die gefundene Struktur recht gute Übereinstimmung mit der erwarteten Zonengröße von $2\pi/a = 1.64 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt. Darüber sind drei weitere Bilder, entnommen aus Asensio u. a. (2003), von mit hoher Auflösung gemessenen Fermi-Flächen bei einer Anregungsenergie von 21.2 eV gezeigt. Das linke Bild ist durch eine Messung mit Hilfe einer unpolarisierten He-Lampe entstanden, während die anderen beiden durch Synchrotronstrahlung (Super-Aco, LURE) erzeugt wurden und in der Mitte Emissionen in der Polarisations Ebene⁹ zeigen (gerade), rechts Daten senkrecht dazu (ungerade). Die Zonengrenze ist jeweils mit einem weißen Quadrat markiert

Im nächsten Schritt können andersherum die Referenzspektren in die Datenraumstruktur des flugzeitspektroskopischen Analysators umgerechnet werden. Abbildung 4.49 zeigt links das bekannte Spektrum und nebenstehend (schwarze Linie) das auf Flugzeiten übertragene, wobei die zeitliche Aufweitung durch das Integrieren über einen gewissen θ -Winkelbereich berücksichtigt wurde. Zunächst fällt dabei auf, daß das relativ intensitätsschwache, aber dennoch sichtbare lokale Maximum der Quasiteilchen durch die Transformation nicht mehr sichtbar ist und in dem sehr engen Flugzeitbereich an der vorderen Emissionskante verschwindet. Der Vergleich mit den eigenen Meßdaten (rote Linie) zeigt an dieser Stelle ohnehin aufgrund der begrenzenden Flugzeitauflösung und vielleicht auch aufgrund eines stärkeren Beitrags von höher harmonischen Strahlungsanteilen einen viel unschärferen Übergang aus dem Rauschlevel heraus in die Valenzbandemission. Wie zuvor bereits erwähnt, zeigt sich auch hier ein größerer Streuuntergrund, welcher zum Teil auf eine ge-

⁹Polarisationsebene meint immer die Ebene zusammen mit der Normalen der Probe. Senkrecht dazu bedeutet, daß die Normale Bestandteil der Ebene bleibt – entspricht einer 90°-Drehung um die Normale

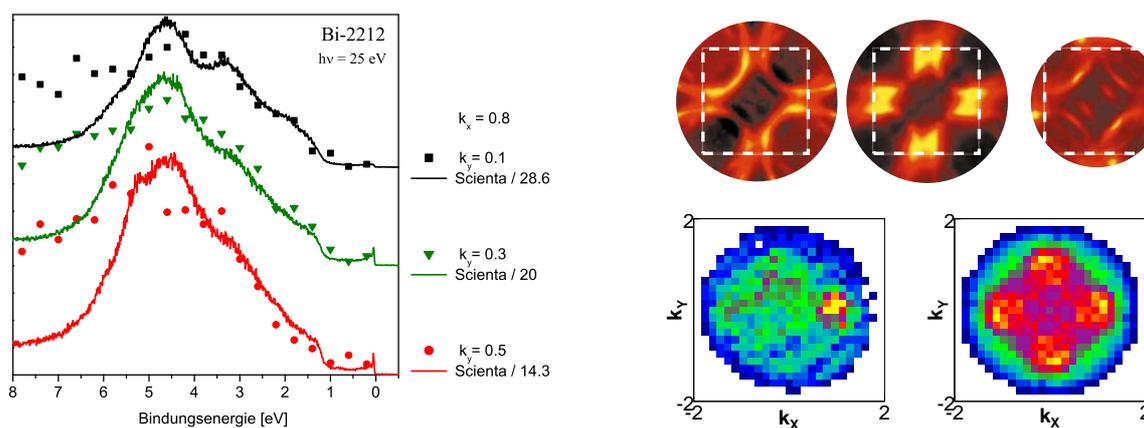


Abb. 4.48: Links: Drei Kurven (durchgezogene Linien) aus dem Diagramm in Abb. 4.47 sind bei gleicher Farbgebung herausgenommen und mit eigenen Meßpunkten von Pb-Bi(2212) übereinandergelegt. Die eigenen Daten sind ebenfalls aus dem Bereich \overline{MX} ausgewählt und können in der nebenstehenden Darstellung durch die Angabe der k -Werte [\AA^{-1}] am Bild der gemessenen Fermi-Fläche nachvollzogen werden. Rechts: oben sind Bilder von gemessenen Fermi-Flächen für unterschiedliche Polarisierungen – unpolarisiert, gerade (in der Ebene aus einfallendem Lichtstrahl und der Normalen), ungerade (senkrecht dazu, die Normale beinhaltend) – bei $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ Anregungsenergie mit hoher Auflösung gezeigt (entnommen aus Asensio u. a. (2003)); darunter ist die Fermi-Fläche bei 25 eV Photonenenergie integriert von 0 bis 1 eV Bindungsenergie gezeigt (20 min Meßdauer bei 4 kHz Aufnahmezeit, Lichteinfall von schräg links oben $[-2,2]$), wobei das rechte Bild durch 90°-Drehungen symmetrisiert ist.

ringere Probenqualität, auf Unregelmäßigkeiten der gespaltenen Probenoberfläche, auf Photoemissionen aus der unmittelbaren Probenumgebung (Probenhalter) und auf den in 4.1.3 beschriebenen Untergrund zurückgeführt werden könnte – das Alter der Oberfläche betrug bei dieser Messung weniger als eine Stunde bei einem Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Auch die Probentemperatur (eigene Messung ≈ 80 K, PSI-Messung ≈ 15 K) hat, aufgrund von Phononenstreuungen und thermischen Anregungen an der Fermi-Kante, einen geringen Einfluß auf die Qualität der Photoemissionsspektren. Die Bilder rechts zeigen das Flugzeitspektrum in Abhängigkeit einer Ortskoordinate, wobei ein dem Öffnungswinkel der Elektronenoptik des hemisphärischen Analysators entsprechend großer Ausschnitt ganz rechts unten vergrößert dargestellt ist. Mit gleichen Achsenabschnitten sind darüber die bereits mehrfach gezeigten Daten (z. B. Abb. 4.47) in linearer Intensitätsskalierung veranschaulicht, wobei ersichtlich wird, daß die Feinstruktur der Valenzbandemission auf dieser Skala, und also bei dem zugrundeliegenden Auflösungsvermögen, schlicht nicht reproduzierbar ist.

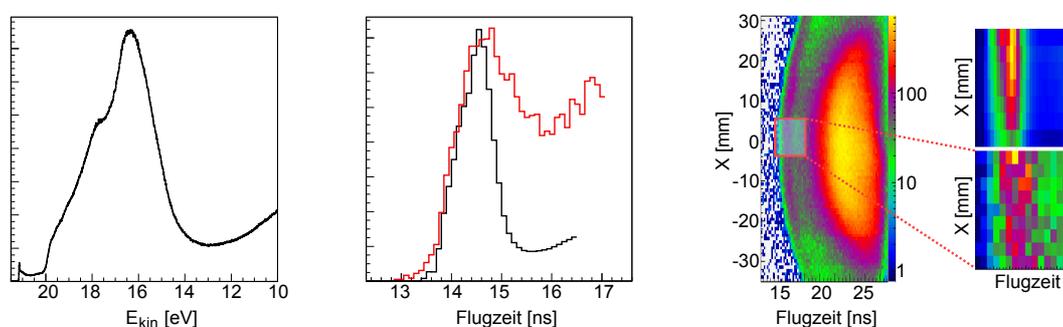


Abb. 4.49: Bi-2212 und Pb-Bi(2212) bei 25 eV im Vergleich zwischen hemisphärischen und flugzeitspektroskopischen Analysatoren. Die Energieverteilungsfunktion links ist in eine Flugzeitverteilung umgerechnet (schwarze Kurve im zweiten Bild) und mit entsprechenden Daten des eigenen Aufbaus verglichen (rote Kurve). Die rechten Bilder zeigen die Daten aufgefächert in Parallelimpulse bzw. in Emissionswinkel (vgl. Abb. 4.40).

Um die hochauflösenden Daten des hemisphärischen Analysators noch in anderer Form darzustellen, ist in Abbildung 4.50 der gesamte aufgenommene Impulsraum als Projektion der ohnehin sehr dünnen Scheibe (Dicke etwa 1°) in den hier oft verwendeten Farbskalierungen sowohl linear (links) als auch logarithmisch (zweite von links) und für das separierte Band vergrößert (dritte v. links, Farbskala ohne grün) gezeigt. Dabei sind die Meßgrößen in ihrer ursprünglichen Form von kinetischer Energie und Emissionswinkel belassen. Die Signatur der Quasiteilchen und des separierten Bandes an der Fermi-Kante wird erst bei sehr genauem „Hinsehen“ und entsprechendem Auflösungsvermögen im Bild rechts sichtbar. Rechts wird der genaue Intensitätsverlauf durch die dreidimensionale Darstellungsform besser ersichtlicher.

Parallelimpulse

Normalerweise erlaubt die spezifische Struktur der Spektren als photoelektrischer Fingerabdruck eine genaue Materialidentifizierung, die allerdings in den vorliegenden Fällen der Hochtemperatursupraleiter ein gewisses Auflösungsvermögen erforderlich macht. So eignet sich beispielsweise ein winkelaufgelöstes Bild der Fermi-Fläche besonders gut, um bei Einkristallen bekannte Strukturen wiederzufinden und eindeutig der Probe zuordnen zu können. Abgesehen von systematischen Detektorunregelmäßigkeiten ist im Prinzip erst einmal jede Form von symmetrischer Struktur (typischerweise Vierfach- oder Sechsfachgeometrien), bezogen auf den Parallelimpuls bei fester kinetischer Energie, ein sehr gutes Indiz dafür, daß diese eine Signatur der Probe widerspiegeln, da alle

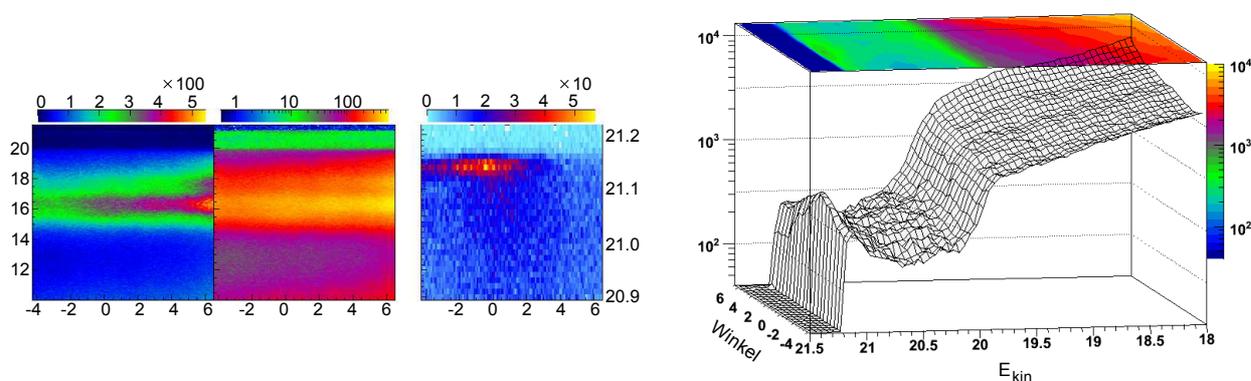


Abb. 4.50: Bi-2212 bei $h\nu = 25$ eV, aufgenommen mit einer Scienta SES-2002 am PSI. Aufgetragen ist die kinetische Energie der gemessenen Elektronen gegen ihren Emissionswinkel. Der Datenausschnitt liegt entlang der Zonengrenze (MX).

anderen Oberflächen in Probennähe polykristallin aufgebaut sind und sich daher zu einer isotropen Parallelimpulsemission überlagern. Die Fermi-Fläche als Parallelimpulsdarstellung ist bereits in Abb. 4.48 gezeigt. Im Anhang sind noch weitere Schnitte der Vollständigkeit halber beigefügt (z. B. Abb. C.5), sowie eine zu Abb. 4.50 analoge Messung bei 15 eV Anregungsenergie. Eine andere photoelektronenspektroskopische Methode zur Materialidentifizierung kann über das Anregen von Kernzuständen erfolgen, da die spezifischen Bindungsenergien gut meßbar sind, wenn sie deutlich aus dem Spektrum hervortreten.¹⁰

Spektroskopie von Kernzuständen

Eine andere Möglichkeit besteht in der Betrachtung von Energiespektren bei möglichst hohen Anregungsenergien (bis hin zu standardisierten Verfahren wie XPS), welche dann nicht nur die Valenzbandstruktur abzubilden vermögen, sondern darüber hinaus auch lokalisierte Kernzustände mit relativ scharfen und bekannten Energieeigenwerten in die Photoemissionsspektren einbeziehen. Im Fall der Bleiprobe waren bereits bei Anregungsenergien von 30 eV zwei charakteristische Kernzustände beobachtet worden, deren Bindungsenergien allerdings vergleichsweise niedrig ausfallen. Die ersten Messreihen erfolgten jedoch bauartbedingt ausschließlich an Bi(2212)-Kristallen, bei denen oft vergeblich nach ähnlichen Strukturen gesucht wurde. Abbildung 4.51 zeigt ein viel später entstandenes Beispiel einer Energieanalyse von Bi(2212) bei einer UPS-Anregungsenergie von 70 eV, gemessen mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator (Scienta SES-2002).

In diesen Spektren zeigt sich eindrucksvoll die Emission der beiden ^{83}Bi -Kernzustände bei Bindungsenergien von 25.2 eV und 28.2 eV, welche denen von ^{82}Pb stark ähneln. Beide Elemente liegen im Periodensystem in derselben Periode nebeneinander und unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration lediglich dadurch, daß Bismut ein zusätzliches Elektron im $6p$ -Zustand aufweist. Der Vergleich mit der Literatur (z. B. X-Ray Data Booklet) liefert folgende Bindungsenergien für die beiden beobachteten Kernzustände von elementarem Bismut: 23.8 eV ($O4\ 5d_{3/2}$) und 26.9 eV ($O5\ 5d_{5/2}$), wobei der Versatz von 1.4 eV zu den gemessenen Werten auf die ionische Einbindung im Kristallpotential der $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ -Verbindung zurückzuführen ist Gu u. a. (1995).

Im Vergleich dazu lassen sich die emittierten Kernzustände aus der flugzeitspektroskopisch gemessenen Pb-Bi $_2$ Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_8$ -Probe nur erahnen (Abb. 4.52). Die beiden Spektren erinnern an

¹⁰Manche Kernzustände zeigen nur eine schwach ausgeprägte Kante, siehe z. B. Abb. 4.13 und Texterläuterung.

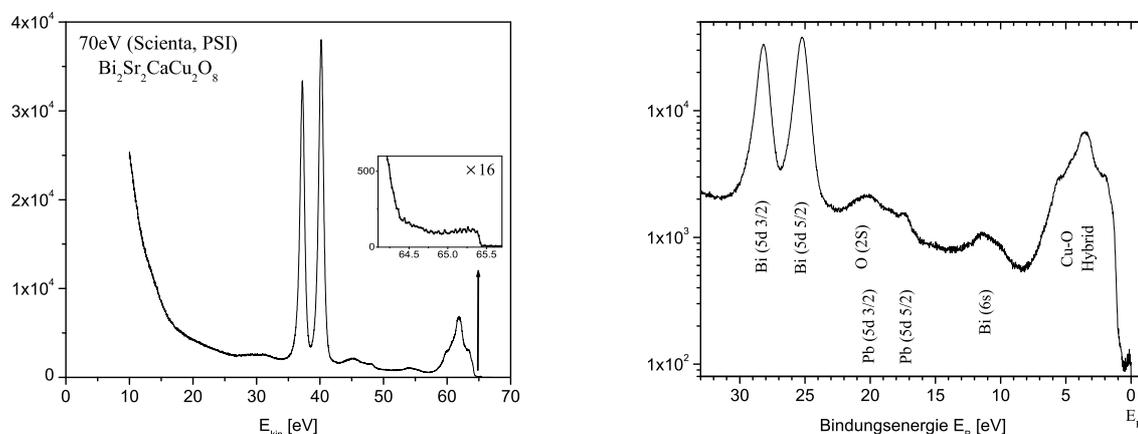


Abb. 4.51: Photoemissionsspektrum von Bi-2212 bei $h\nu = 70$ eV, gemessen mit einer Scienta SES-2002 an der Swiss Light Source (SLS) am Paul-Scherrer-Institut (PSI) – linear skaliert links, logarithmisch skaliert und in Bindungsenergie umgerechnet im rechten Bild. Bei Bindungsenergien von 25.2 eV und 28.2 eV sind die beiden Bi-Kernzustände ähnlich denen von Pb zu beobachten.

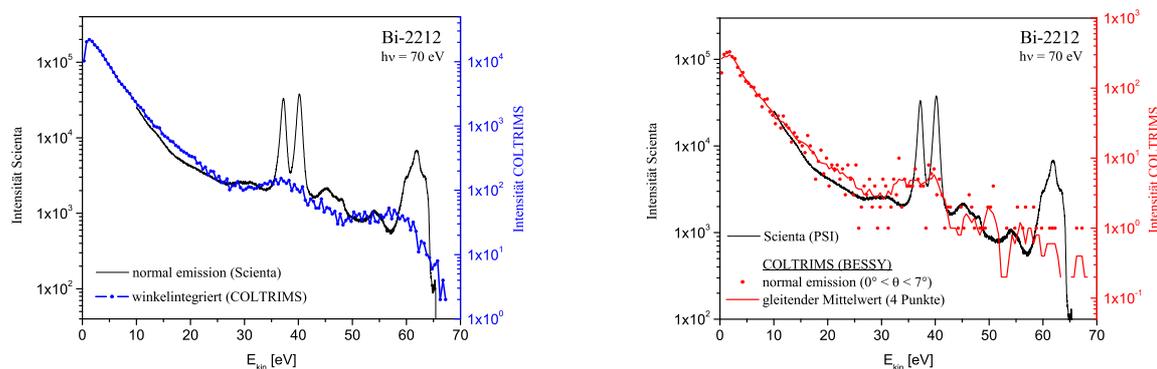


Abb. 4.52: Vergleich des Spektrums aus 4.51 mit Messungen aus der Flugzeitspektroskopie: winkelintegriert (links) bzw. für senkrechte Emission (rechts).

die Ergebnisse aus Messungen an der Silberprobe mit steigenden Anregungsenergien (Abb. 4.14, Abschnitt 4.1.2). Ein niedriges Auflösungsvermögen, die für Sekundärelektronen prädestinierte Analysatornatur (energieabhängige Raumwinkelakzeptanz) und die schlechten Strahleigenschaften der NIM-Optik bei hohen Anregungsenergien machen jedoch auch diese Methode praktisch unbrauchbar. Die Messungen an den Hochtemperatursupraleitern erwiesen sich insgesamt als ausgesprochen schwierig und gerade die Anfänge, ohne auf halbwegs saubere Vergleichsspektren zurückgreifen zu können, gestalteten sich ermüdend, da abgesehen von Streuelektronen, die im Vergleich zu Emissionen aus der Spektrometerplatte keine Unterschiede zeigten, nichts in den Spektren zu finden war. Erst größere Proben und Detailverbesserungen vermochten die ersten identifizierbaren Spektren zu erzeugen, wenn auch noch von wesentlichen Untergrundsbeiträgen verunreinigt.

Zur besseren Vergleichbarkeit für diese und weitere Experimente sind zuletzt noch die hoch-

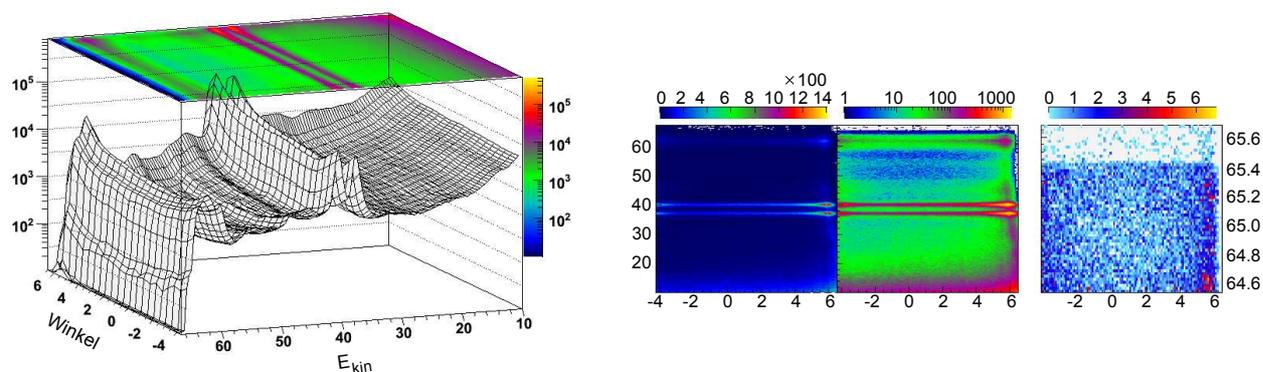


Abb. 4.53: Winkelaufgelöste Spektren in Abhängigkeit der kinetischen Energie von $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ bei 70 eV Photonenenergie.

auflösenden Spektren des hemisphärischen Analysators als kinetische Energie in Abhängigkeit des Emissionswinkels¹¹ mit der für die Flugzeitspektroskopie verwendeten Analysesoftware (ROOT) in Abb. 4.53 dargestellt. Dabei sind keine dispersiven Strukturen mehr zu erkennen, sondern lediglich Intensitätsvariationen durch Abbildungseigenschaften besonders im Randbereich des Analysators.

¹¹Die Emissionswinkel sind nicht unbedingt immer klar in θ und ϕ als Kugelkoordinatensystem mit der Normalen als $\theta = 0$ -Achse zu trennen, da der Eintrittspalt des Analysators einen Raumwinkelstreifen abbildet.

4.4 Ag (polykristallin)

Eine Silberprobe in Form einer dünnen Schicht kann leicht in beliebiger Größe im Vakuum durch Aufdampfen auf ein geeignetes Substrat hergestellt werden. Auf diese Weise steht ersten Experimenten eine saubere und spektroskopisch, aber nicht atomar glatte Oberfläche zur Verfügung, mit deren Hilfe Testmessungen durchgeführt werden können. Da bereits viele solcher Referenzspektren gezeigt wurden, wird an dieser Stelle lediglich eine Sequenz von Parallelimpulsebenen zusätzlich gezeigt. In der Abbildung 4.54 ist, wie eingangs des Kapitels beschrieben, die Wirkung des Polarisationsvektors zu erkennen (Lichteinfall von 10 Uhr), die dem Anschein nach verschieden stark für die Zustände $5s + 5p$ (hauptsächlich in der vorderen breiten Verteilung vertreten) und $4d$ (hinteres scharfes Maximum) ausfällt (auch die Oberflächenrauigkeit könnte in irgendeiner Form einen Beitrag zur Intensitätsverteilung liefern).

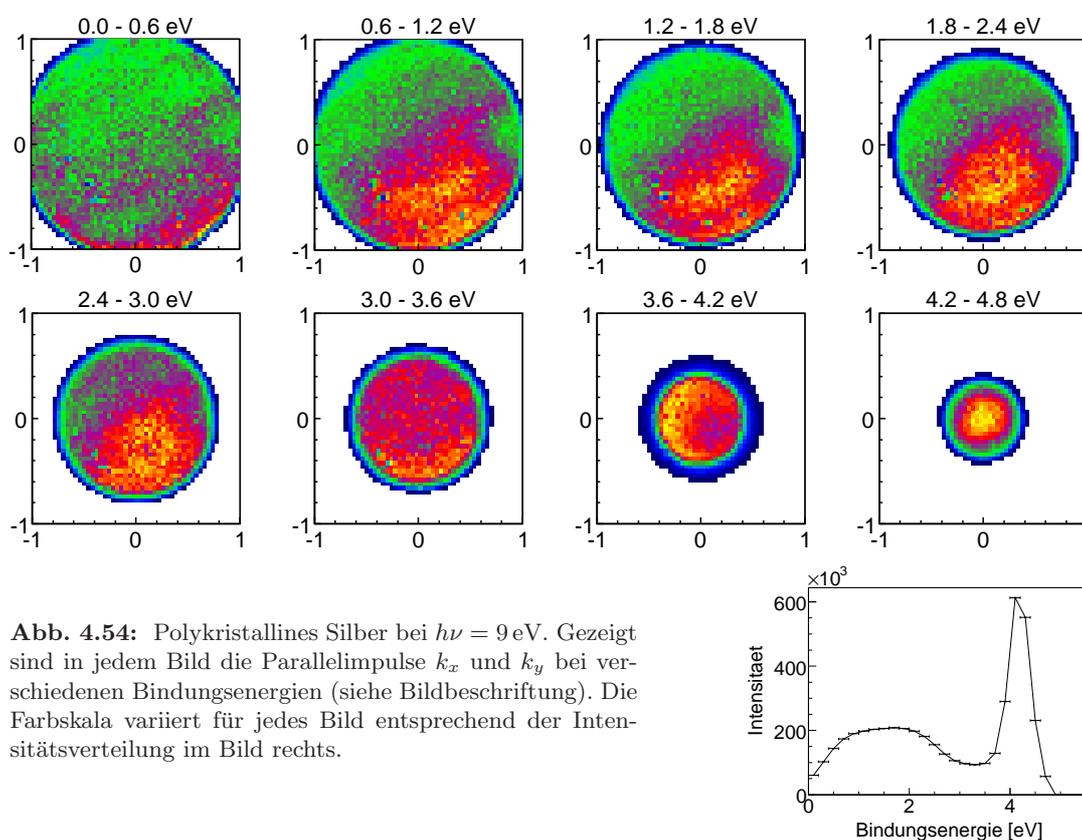


Abb. 4.54: Polykristallines Silber bei $h\nu = 9$ eV. Gezeigt sind in jedem Bild die Parallelimpulse k_x und k_y bei verschiedenen Bindungsenergien (siehe Bildbeschriftung). Die Farbskala variiert für jedes Bild entsprechend der Intensitätsverteilung im Bild rechts.

Kapitel 5

Ergebnisse: Doppelphotoemission

Ohne Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen, sollen eingangs verschiedene Modellvorstellungen einander gegenüber gestellt werden, welche zum Verständnis der Frage nach den zugrundeliegenden Mechanismen bei der Emission zweier Elektronen durch die Anregung mit nur einem Photon sich als dienlich erweisen könnten (die ersten beiden sind lange etabliert, z. B. Gazier u. Prescott (1970)).

1. Streuung zwischen Elektronen. Wie an vielen Stellen bereits erläutert, führen Stöße zwischen den Elektronen im Festkörper, gerade bei den hier verwendeten Anregungsenergien (z. B. mittlere freie Weglänge Abb. 1.24), nicht nur zu Energieverlusten (Sekundärelektronen Abb. 1.21) oder Emissionswinkelveränderungen, sondern auch zu Paaremissionen, wenn ausreichend Energie bei dem Stoß übertragen wird. Dieser Prozeß wird in der Atomphysik auch als TS-1 (Two Step One) bezeichnet. Bei nur einem Streuvorgang weisen die Elektronen eines Paares in der Parallelimpulsebene einen Winkel zueinander von 180° auf, welcher durch weitere Streuvorgänge sich dann beliebig verändern kann.
2. Auger-Prozeß. Nach der Anregung eines lokalisierten Kernzustandes, infolgedessen ein Photoelektron vom Festkörper mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit emittiert wird, kann die entstandene Vakanz durch ein Elektron höherer Bindungsenergie wieder aufgefüllt werden, wobei die dabei freiwerdende Energie auf ein drittes Elektron übertragen wird, welches dann ebenfalls bei hinreichender Energie und mit einer anderen Wahrscheinlichkeit emittiert wird.
3. Potential-korrelierte Emission. Vermittels eines virtuellen Photons wird ein Teil der Anregungsenergie des photonabsorbierenden Elektrons auf ein zweites Elektron übertragen, so daß beide emittiert werden. Anschaulich geschieht das erst bei hohen Anregungsenergien dadurch, daß das zweite Elektron nicht schnell genug auf das durch die Emission des ersten Elektrons veränderte Potential reagieren kann, wodurch plötzlich auftretende Wellenfunktionsanteile auftreten können, die bis ins Vakuum reichen und so die zweite Emission ermöglichen (siehe z. B. Hattass (2004), Knapp u. a. (2002)). Dieser Prozeß wird in der Atomphysik als Shake-Off bezeichnet. Die Emissionsrichtung des zweiten Elektrons ist unabhängig von der des ersten, so daß dabei keine feste Winkelbeziehung zu beobachten wäre.
4. Cooper-Paar-korrelierte Emission. Die impuls-korrelierten Cooper-Paare werden ebenfalls durch ein virtuelles Photon gemeinsam emittiert. Die Emissionsrichtung ist bei gleichen θ -Winkeln für beide Elektronen in der Parallelimpulsebene entgegengesetzt (Zwischenwinkel $\phi = 180^\circ$).

Aufgrund der niedrigen Anregungsenergien und des beinahe senkrecht stehenden Polarisationsvektors fällt bei den durchgeführten Experimenten die potential-korrelierte Paaremission weg, bzw. wird nur sehr schwer aufzulösen sein, da dieser Prozeß mit der Dipol-Verteilung korreliert¹. Senkrecht dazu, d. h. in der Parallelimpulsebene dieses Experiments, sind dagegen nur als unkorreliert bezeichnete Doppelphotoemissionen beobachtbar (Streuprozesse). An dieser Stelle sei zum Sprachgebrauch noch erwähnt, daß der Korrelationsbegriff verschieden definiert werden kann und hier wie folgt zu verstehen ist. Zufällige Koinzidenzen durch die Anregung von zwei Photonen ($2\gamma, 2e$) werden als falsch betrachtet. Doppelphotoemissionen, welche durch intrinsische Streuprozesse ausgelöst werden, gelten zwar als echte Koinzidenzen, werden jedoch als unkorreliert betrachtet, da beide Elektronen vor dem Stoß nicht in besonderer Weise miteinander verbunden (korreliert) waren. Dagegen sind in dem unter Punkt 3 beschriebenen Prozeß der potential- korrelierten Emission schon intrinsisch vor der Anregung beide Elektronen miteinander verknüpft – die Korrelation besteht vor der Anregung.

Je nach Probe und Anregungsenergie wird der Auger-Prozeß überhaupt nicht, mehr oder weniger, oder sogar maßgeblich zur DPE-Intensität beitragen. Streuung von Elektronen untereinander und Cooper-Paar-korrelierte Emissionen zeigen unglücklicherweise beide ein 180° -Emissionsverhalten in der Parallelimpulsebene bezüglich ihrer Zwischenwinkel, so daß es letztlich eine Frage des Signal-Rausch-Verhältnisses werden wird, wenn die Cooper-Paar-Emission als Signal und der Streuuntergrund als DPE-Rauschen betrachtet wird.

5.1 Einführung

In Anlehnung an die einleitenden Betrachtungen in Kapitel 4 werden zunächst Ergebnisse der Messungen an einer dünnen, polykristallinen Silberschicht bei niedrigen Photonenenergien vorgestellt, um einen analogen Aufbau der beiden Kapitel zu gewährleisten. Die echte Doppelphotoemission setzt jedoch erst bei höheren Energien ein und es sei dem Leser überlassen die Einführung zu überspringen, um gleich im Kapitel 5.2 Ergebnisse diesbezüglich finden zu können – in diesem Fall kann die Einführung auch als Fehlerbetrachtung aufgefaßt werden und gegebenenfalls im Anschluß gelesen werden.

Abbildung 5.1 zeigt nochmal die Energieverteilung der Einfachphotoemission bei 9 eV Anregungsenergie (breitere schwarze Linie), wie sie bereits in den Diagrammen aus den Bildern 4.4 dargestellt war. Unter den gewählten Bedingungen weist der Detektor eine vollständige Raumwinkelakzeptanz von 2π für alle emittierten Elektronen auf, so daß diesbezüglich bei dem Vergleich zur Doppelphotoemission keine zusätzlichen Skalierungsfaktoren berücksichtigt werden müssen. Auch die Verwendung des Magnesiumfluoridfilters (siehe Abschnitt 4.1.1) wirkt sich begünstigend auf die Qualität eines quantitativen und qualitativen Vergleichs zur Doppelphotoemission aus, da in diesem Energiebereich die höher harmonischen Strahlungsanteile maximal reduziert sind und damit anregungsenergieabhängige Effekte zwischen den unterschiedlichen Photoemissionsprozessen minimiert sind. Das Resultat aus der Paarelektronenemissionsanalyse ist normiert auf die hochenergetischen Valenzbandemissionsanteile demselben Diagramm zugefügt (rote Linie), wobei die kinetischen Energien beider Elektronen eines Paares in die Verteilungsfunktion einfließen. Es werden zwar nur Fälle von Paaremissionen berücksichtigt, dabei aber alle gemessenen Elektronen unabhängig voneinander wie bei der Einfachphotoemission behandelt. Die beiden Energieverteilungskurven (EDC) zeigen

¹ Einer Auswahlregel nach verschwindet die (potential-)korrelierte DPE-Intensität, wenn der Impulssummenvektor $\vec{k}(e_1) + \vec{k}(e_2)$ senkrecht zum Polarisationsvektor steht (Hattass u. a. (2008) und Schumann u. a. (2009)).

deutliche Verwandtschaft, unterscheiden sich aber in der Intensitätsrelation der mit $5s + 5p$ und $4d$ bezeichneten Valenzbandemissionsanteile.

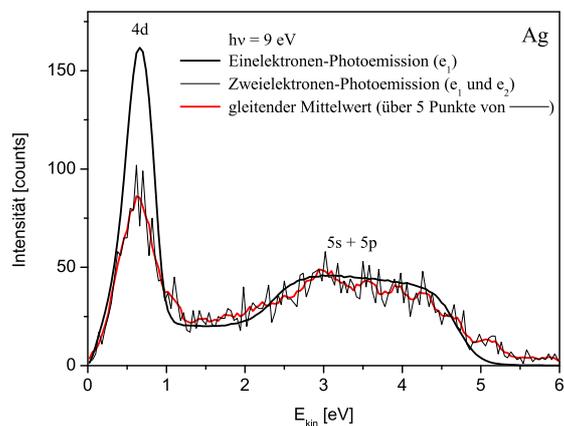


Abb. 5.1: Photoemissionsspektrum von Zweielektronenereignissen (rot) aus einem Silberfilm bei $h\nu = 9\text{ eV}$. Zum Vergleich ist die Eielektronenenergieverteilung normiert ($\div 900$) in schwarz zugefügt. Es zeigt sich ein deutlicher Mangel an niederenergetischen Elektronen, trotzdem bei 9 eV Anregungsenergie gerade diese echt wären (vgl. Abb. 4.1). Die Meßdauer betrug 43 Minuten bei 2.42 kHz Aufnahmezeit; Temperatur der Probe etwa 340 K ; $\text{DPE/PE} = 8 \cdot 10^{-4}$.

Jede Paaremission muß eine Gesamtenergieschwelle von der Größe der doppelten Austrittsarbeit (hier $2\Phi(\text{Ag}) = 8.4\text{ eV}$) überwinden, wobei sich die kinetische Gesamtenergie nach der Anregung dann um diesen Betrag vermindert. Eine echte Paaremission, d. h. eine Emission von zwei Elektronen durch die Wechselwirkung mit nur einem Photon, könnte demnach in diesem Beispiel Elektronen von nur maximal 0.6 eV kinetischer Energie erzeugen, wobei dieser Wert eigentlich für die Energiesumme des Paares gilt, und somit das zweite Elektron dann nur 0 eV aufweisen dürfte. Zu erwarten wäre eine Energieverteilungsform bis maximal 0.6 eV , die ein Maximum bei 0.3 eV aufwiese, wenn der Doppelphotoemissionsprozess bei gleicher Energieaufteilung vorzugsweise aufträte – die zuerst gezeigten Ergebnisse einer Messung bei 4.5 eV Anregungsenergie (z. B. Abb. 4.4, schwarze Kurve) belegen eindeutig die Beobachtbarkeit des photoelektrischen Effekts in diesem Energiebereich.

Im starken Gegensatz dazu ähnelt die gemessene Verteilung jener der Eielektronenphotoemission und die echte Paaremission kann aufgrund der Verletzung der Energieerhaltung hier nicht wesentlich beigetragen haben. Vielmehr muß die Wechselwirkung der gemessenen Elektronenpaare mit jeweils zwei Photonen, in dieser Arbeit als zufällige oder auch falsche Paaremission bezeichnet, für den Hauptbeitrag verantwortlich gemacht werden. Integriert über die gesamten Energiespektren ergibt sich eine relative Intensität dieser zufälligen Paaremission in Bezug auf die einfache Photoemission von 0.08% .

In der Abbildung 5.2 sind die Meßergebnisse in einer ursprünglicheren Datenstruktur gezeigt. Die seriell operierende Meßmethode teilt jedes gemessene Elektronenpaar unweigerlich in ein erstes und ein zweites nachgewiesenes Elektron auf. Die beiden Bilder links zeigen die Flugzeitverteilungen in Abhängigkeit der Entfernungen zum Detektormittelpunkt der jeweils schnelleren Elektronen e_1 bzw. der jeweils langsameren Elektronen e_2 aller gemessenen Paare (entspricht einer raumwinkelunkorrigierten Integration über den ϕ -Winkel). Diese Aufteilung ist zwar in gewisser Weise natürlich, nämlich bezogen auf die wirkliche Reihenfolge bei dieser Meßmethodik, allerdings in Bezug auf die Natur der Doppelphotoemission unphysikalisch, denn allein durch die Wahl einer anderen Absaugspannung, oder gar Feldgeometrie kann für kleine Bereiche, oder auch insgesamt, diese Reihenfolge umgedreht werden, so daß die beiden Elektronen eines Paares als ununterscheid-

bar betrachtet werden müssen. An anderer Stelle kann es aber trotzdem sinnvoll erscheinen, nach verschiedenen Unterscheidungsmerkmalen oder Größen Aufteilungen zwischen den Vertretern von Elektronenpaaren vorzunehmen. Das dritte Bild hier ist allerdings aus den beiden ersten berechnet, indem immer zwei Einträge an gleichen Stellen im Datenraum miteinander addiert sind und anschließend durch zwei dividiert wurden. Dadurch läßt sich dann beispielsweise die Relation zwischen den beiden Emissionsanteilen des Valenzbandes besser ablesen; die farbcodierte Intensitätsskala gilt jetzt für alle gemessenen Paarelektronen gleichermaßen, während den aufgeteilten Bildern zunächst verschiedene Farbskalierungen zugrundeliegen. Das berechnete Bild entspricht dann der bereits gezeigten Energieverteilungsform, bei welcher beide Elektronen als unabhängig behandelt wurden, allerdings mit dem Unterschied, daß die Verteilung aus Abbildung 5.1 nicht mit dem Faktor zwei dividiert wurde. Das letzte Bild in der Reihe zeigt noch den bislang verborgenen Zusammenhang der Flugzeiten von Vertretern eines Paares zueinander, obgleich dieser Zusammenhang aufgrund der Aufteilung in erstes und zweites Elektron in erster Linie mit der Meßmethodik verstrickt ist. Dennoch öffnet sich hier ein neuer Datenraum, der zusätzlich zu dem für jedes Elektron alleine schon bestehenden (und im Prinzip unendlich großen) existiert: der Korrelationsraum.

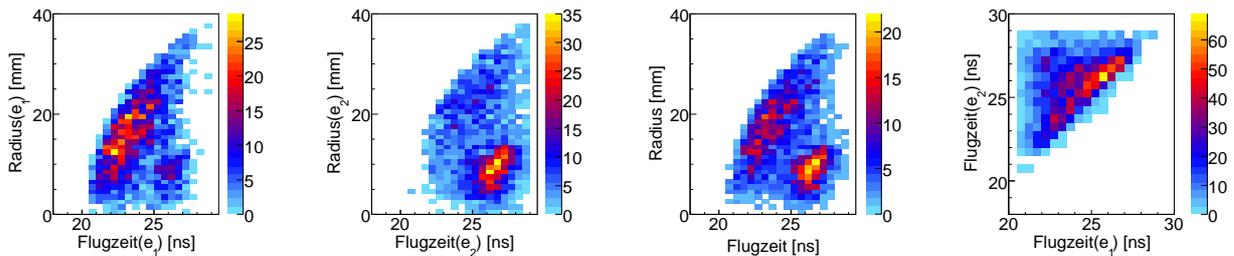


Abb. 5.2: Doppelphotoemissionen am Silberfilm bei $h\nu = 9\text{ eV}$. Von links nach rechts: Flugzeitverteilung in Abhängigkeit der Entfernung zum Detektormittelpunkt (Radius) für das erste Elektron, für das zweite Elektron und über beide gemittelt. Ganz rechts ist die Flugzeitkorrelation dargestellt.

Zur Interpretation des Spektrums 5.1 seien hier zunächst verschiedene Punkte erwähnt, auf die zum Teil später an anderen Stellen noch näher eingegangen wird. Die gemessene Doppelphotoemissionsintensität ist für dieses Beispiel praktisch ausschließlich auf zufällige Koinzidenzen zurückzuführen, was eine hier nicht gezeigte nähere Betrachtung der Energiekorrelationen ($E_{kin}(e1)$ versus $E_{kin}(e2)$) und der Vergleich mit einer aus Einfachphotoemissionen durch Faltung simulierten Energiekorrelation bestätigt. Daß dabei weniger $4d$ -Emissionen nachgewiesen wurden, kann auf die Totzeit des Detektors (siehe Abschnitt 5.1.2) zurückgeführt werden, die für solche Doppelereignisse relevant wird, die zeit- und ortsnahe beieinander liegen und bei denen die Trajektorien der beiden Elektronen dicht nebeneinander verlaufen. Eine erste Analyse der Pulsbreiten und Pulshöhen aller Detektorsignale konnte den fehlenden Betrag ausgleichen, jedoch mit bislang geringer Orts- und Zeitaufösung und damit auch mit geringer Auflösung aller daraus berechneten Größen wie beispielsweise Impuls und Energie. Der fehlende Beitrag von echten Koinzidenzen bei Energien unterhalb 0.6 eV wäre zwar schwerer noch von der Totzeitproblematik betroffen (vgl. Abb. 4.1 zur Abschätzung der Zeit- und Ortsnähe), hätte jedoch bei der Pulsbreitenanalyse zu einem Gutteil ebenso nachgewiesen werden müssen. Die zwei folgenden Punkte können von größerer Bedeutung sein

- Anregung: Wird die Paaremission in zwei unabhängige Stufen unterteilt, indem in der ersten Stufe ein Photon von einem Elektron absorbiert wird (Anregung), und in der zweiten

Stufe dann die Paarerzeugung stattfindet, so muß zunächst ein für den Gesamtprozeß energetisch erlaubter Zustand angeregt werden. Das geschieht im vorliegenden Beispiel lediglich mit geringer Wahrscheinlichkeit, was im rechten Diagramm der Abb. 4.5 in ähnlicher Form verdeutlicht ist (Vergleich der beiden Kurven: rot und orange).

- Mechanismus zur Paarerzeugung: Ein wesentlicher Mechanismus zur Emission zweier Elektronen durch die Anregung mit nur einem Photon ist auf die Streuung von Elektronen untereinander zurückzuführen. Wie bereits mehrfach beschrieben, ist die mittlere freie Weglänge von Elektronen mit niedrigen kinetischen Energien sehr groß, so daß die geringe Anregungsenergie zumindest diesen Paarerzeugungsmechanismus sehr unwahrscheinlich werden läßt. Selbst wenn ein Elektron nahe der Fermi-Kante angeregt wurde ($E_B = 0$), sich dieses senkrecht zur Oberfläche bewegt ($k_{\parallel} = 0$ und $E_{kin} = 9 \text{ eV}$) und eine energieverlustfreie (elastische) Streuung vollführt, so kann dieser Prozeß nicht zu einer Doppelphotoemission führen, da der Streuwinkel zwischen den beiden Elektronen 90° beträgt. Im günstigsten Fall würden beide Elektronen im 45° -Winkel auf die Oberflächenbarriere stoßen (die Hypotenuse des rechtwinkligen Vektordreiecks mit den gleichen Schenkeln $k(e_1)$ und $k(e_2)$ ist dann minimal), zu deren Überwindung allerdings dann jeweils 8 eV kinetische Energie, anstelle der tatsächlichen 4.5 eV , vonnöten wäre.

Es ist nicht auszuschließen, daß ein Photon sich in zwei Hälften zu teilen vermag und daraus zwei Einfachphotoemissionsprozesse entstehen können, nur wäre ein solcher Prozeß der Beobachtung nach eben sehr unwahrscheinlich (mindestens zehntausend mal unwahrscheinlicher als eine einfache Photoemission), was letztlich vielleicht den Erfolg der Photoemission als Analyseverfahren gewährleistet. Unter der Annahme, daß Cooper-Paare einer supraleitenden Probe mittels eines ganz anderen Mechanismus als Paar photoemittiert würden (Kopplung des Photons an den gemeinsamen Schwerpunkt als Quasi-Teilchen), und wenn sämtliche Auswahlregeln (Energieerhaltung, Impulserhaltung, Impulsaustausch im Kristall, Drehimpuls, Polarität, ...) den Emissionsprozeß nicht verböten, so könnte sich eine Messung in diesem Energiebereich sicherlich aufgrund der Unterdrückung von Streuprozessen als sinnvoll erweisen.

Aufgrund der gerechtfertigten Annahme, daß das beobachtete Doppelphotoemissionsspektrum allein auf zufällige Koinzidenzen zurückzuführen ist, kann noch die folgende Abschätzung zum Verständnis beitragen. Nach einer Meßdauer von 2600 Sekunden sind mit der Pulsbreitenanalyse² etwa 3700 Zweielektronenereignisse nachgewiesen worden, woraus sich eine Paaremissionsrate von 1.42 Hz berechnet. In Bezug auf die Gesamtereignisrate bei der Messung von 3 kHz (effektive Aufnahmezeit 2.42 kHz) entspricht das gerade mal 0.05% ³, so daß im Mittel nur ein Ereignis von 2000 eine zufällige Koinzidenz verursacht hat. Demgegenüber steht die Wahrscheinlichkeit von 3 kHz (Ereignisrate) geteilt durch 1.25 MHz (Wiederholungsrate des Synchrotrons), überhaupt ein Ereignis nachgewiesen zu haben: 0.0024 (0.24%) bzw. quadriert ($5.76 \cdot 10^{-6}$) für den Fall, daß vollkommen zufällig zwei solcher Ereignisse gleichzeitig stattfinden. Multipliziert mit der Wiederholungsrate ergibt sich schließlich daraus die zu erwartende Rate an zufälligen Koinzidenzen von 7.2 Hz . Die

²Die Pulsbreitenanalyse splittet vor der Rekonstruktion auffällig breite Signale (vgl. Abb. 3.4) abhängig von der Halbwertsbreite in zwei unabhängige Zeitsignale symmetrisch zum Schwerpunkt der zusammengelaufenen Pulse. Damit lassen sich besonders gut Doppelereignisse im normalen Totzeitbereich finden, wobei die Impulsauflösung derzeit noch deutlich schlechter ausfällt, als bei Ereignissen mit ausreichender Anzahl von getrennten Signalen – problematisch wirken sich beispielsweise noch unterschiedlich hohe Einzelsignale aus.

³Der Wert unterscheidet sich etwas vom DPE/PE-Verhältnis, da in diesem die effektive Aufnahmezeit einfließt und nicht die Ereignisrate (rate meter).

Diskrepanz zum fünffach geringeren Wert von 1.42 Hz nach der Datenanalyse läßt vermuten, daß die Sachlage komplexerer Natur ist.

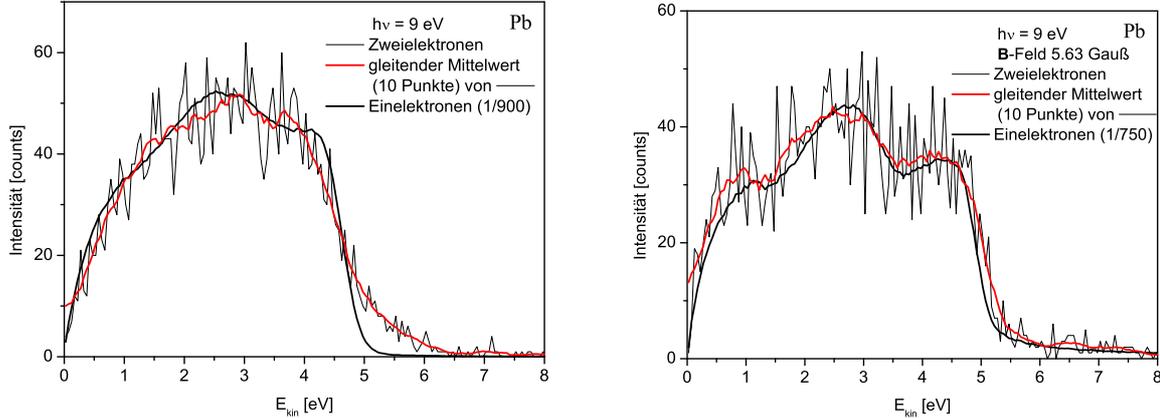


Abb. 5.3: Photoemissionsspektrum von Pb(111) bei $h\nu = 9\text{ eV}$: links ohne Magnetfeld und mit 35 V Absaugspannung, rechts mit Magnetfeld und 1.45 V Absaugspannung. Austrittsarbeit rechts $\Phi = 4.063\text{ eV}$, links $\Phi = 4.355\text{ eV}$. Der unterschiedliche Normierungsfaktor von 1/900 ohne Magnetfeld und 1/750 mit Magnetfeld bedeutet, daß mehr Zweielektronenereignisse in der Messung mit Magnetfeld registriert wurden.

Eine vergleichbare Messung an der Pb(111)-Probe ist in Abbildung 5.3 gezeigt, in welcher ebenso ausschließlich zufällige Koinzidenzen zu der Doppelphotoemissionsintensität beizutragen scheinen. Interessant ist dabei insbesondere die Messung bei niedrigerem Extraktionsfeld, aufgrund dessen die gesamte Flugzeitbreite von 8 ns auf über 100 ns anwächst. Dabei werden vor allem langsame Elektronen in Bezug auf ihre Flugzeit deutlich auseinandergezogen (z. B. bei einer kinetischen Energie von 0.3 eV von ehemals 2.5 ns auf 50 ns), so daß die Totzeitproblematik deutlich an Gewicht verliert, selbst wenn der Auftreffort beider Elektronen (Detektormitte) mehr oder minder exakt übereinstimmen sollte. Eine entsprechende Analyse liefert eine gemessene Paaremissionsrate von 1.36 Hz und eine zu erwartende zufällige Koinzidenzrate von 3.2 Hz (bei 2 kHz Ereignisrate), woraus sich eine Diskrepanz des Faktors 2.35 ergibt.

Wie bereits für die Einfachphotoemission gezeigt (Abb. 4.6), kann grob abgeschätzt werden, wie sich die raumwinkelbedingte Nachweeffizienz bei isotroper Elektronenemission für Zweielektronenereignisse verhält. Stehen bei der Paaremission die beiden Elektronen in keinem besonderen Verhältnis zueinander, so können sie als unabhängige Einzelphotoemissionen behandelt werden, so daß die gefundene Abschätzung für die normale Photoemission lediglich quadriert werden muß, um den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit entsprechend die Chance auszudrücken, dann auch beide Elektronen eines Paares messen zu können – die zusätzliche Detektoreffizienz außer acht gelassen⁴. Abbildung 5.4 zeigt rechts die beiden Funktionen und links verschiedene Meßergebnisse für das Verhältnis der Doppel- zur Einfachphotoemissionsintensität (DPE/PE). Aufgrund der Wechselwirkungen mit den relativ hoch gelegenen Kernzuständen der Bleiprobe, vielleicht auch aufgrund der gut zweimal größeren Leitungselektronendichte von Pb ($13.2 \cdot 10^{22}\text{ cm}^{-3}$) gegenüber Ag

⁴Wird aus dem Transmissionskoeffizienten von 0.8 für jedes Gitter und einer MCP-Effizienz von 0.5 die Gesamtnachweeffizienz abgeschätzt, so berechnet sich daraus ein Wert von $0.8 \cdot 0.8 \cdot 0.5 = 0.32$ für jedes Elektron und 0.1 (10%) für Zweielektronenereignisse.

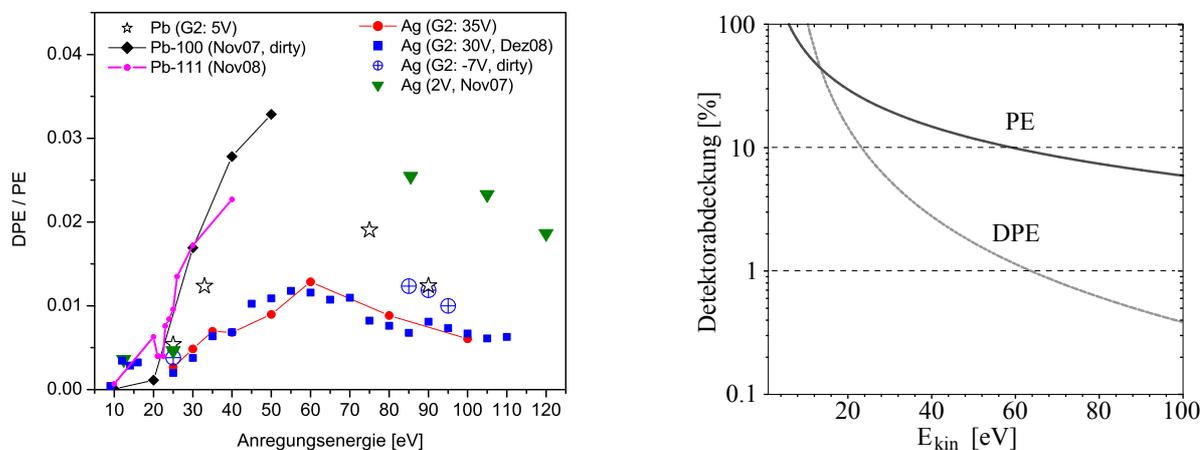


Abb. 5.4: Links: Das Verhältnis von Zweielektronenereignissen (DPE) zur Einfachphotoemission (PE) bei unterschiedlichen Messungen mit variierender Photonenenergie. Rechts: Prozentualer Raumwinkelanteil, den der Detektor bei isotroper Photoemission von Elektronen verschiedener Energie einnimmt. Für die Doppelphotoemission (DPE) ist die PE-Funktion quadriert, da beide Elektronen den Detektor erreichen müssen.

($5.86 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$), fällt das Verhältnis bei den Bleiprobe größer aus, als bei den Silberproben. Auffällig ist jedoch der sich umkehrende Verlauf bei Anregungsenergien über 60 eV. Zwar ist das benutzte 3m-NIM-Strahlrohr (normal incidence) nur bis 55 eV ausgelegt (vgl. Tab. 2.2), ein kleiner Strahlungsanteil wird aber dennoch auch bei höheren Energien übrigbleiben (vgl. Abb. 4.14 und 3.2), welchen der Monochromator herausfiltern kann. Eine vergleichbare Messung an einer Cu-Probe von M. Hattass (Hattass (2004), Seite 91) an einem anderen Strahlrohr (BW3 in Tab. 2.2) und mit einem anderen Aufbau zeigte dieses Verhalten nicht.

Abbildung 5.5 stellt linear skaliert und nicht prozentual ausgedrückt noch einmal die beiden Funktionen dar, sowie deren Verhältnis zueinander, welches dann als Korrektur in die gemessene DPE-Verteilung einfließen kann. Da die DPE-Kurve als Quadrat der PE-Verteilung hervorgegangen ist, zeigt der Korrekturfaktor oberhalb der DPE- 2π -Abdeckungsgrenze eine lineare Energieabhängigkeit. Es müsste also mit steigenden gemessenen kinetischen Energien der vermischten Zweielektronenereignisse gegenüber der energieabhängigen Einelektronenverteilung eine stetig wachsende Anhebung der DPE-Beiträge umgesetzt werden, welche dann insgesamt, also integriert über alle Energien, das DPE/PE-Verhältnis bereinigt; und wenn die Doppelphotoemission als zwei unabhängige winkel- und energieisotrope Einfachphotoemissionen betrachtet werden könnte.

5.1.1 Untergrund

Wie bereits im Abschnitt 4.1.3 eingehend dargestellt, können sekundäre Streuprozesse im Analysator auftreten. Die Verwendung eines zweiten Gitters und damit der Einsatz eines leichten Gegenfeldbereichs zeigt das erfolgreiche Verzögern eines großen Teils dieses Untergrunds. In der Abbildung 5.6 wird dieser Untergrund für Zweielektronenereignisse betrachtet, indem zunächst eine Messung bei 40 eV Photonenenergie gezeigt ist. Genau wie bei der Berechnung des dritten Bildes in der Abb. 5.2 werden dazu die Flugzeiten der jeweils ersten und zweiten Elektronen jeder

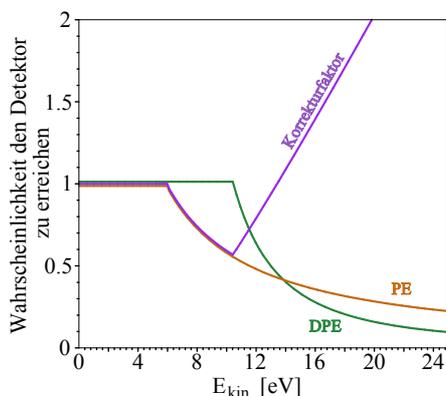


Abb. 5.5: Die Größe des Korrekturfaktors geht als Quotient der beiden Kurven hervor. Da im Wesentlichen die DPE-Funktion eine Quadratur der PE-Funktion ist, resultiert daher als Korrekturfunktion für das Zwei- zu Einelektronenverhältnis eine lineare Energieabhängigkeit.

Paardetektion miteinander vermischt (links) und dann mit der entsprechenden Flugzeitverteilung von Einfachphotoemissionen im rechten Bild verglichen, indem dabei auf die Gesamtzahl an nachgewiesenen Elektronen im gültigen Flugzeitbereich (etwa 15 ns bis 30 ns) normiert ist. Deutlich zu erkennen ist ein stark erhöhter Untergrund bei den Zweielektronenereignissen (schraffiert) im Vergleich zu dem der Einelektronenereignisse (grau).

Wenn jedes Elektron für sich genommen mit einer Wahrscheinlichkeit von 20 % solch eine Streuung vollführt, dann gilt für ein Doppелеlektronenereignis eine Streuwahrscheinlichkeit von 40 %. Dabei geht der Intensität im gültigen Flugzeitbereich die Differenz verloren und addiert sich zu jener im ungültigen Bereich, so daß sich nach der Normierung auf die ungestreuten Elektronen ein Anstieg des Untergrunds vom Faktor 2.66 errechnet. Der Vergleich mit dem im rechten Bild dargestellten Resultat zeigt allerdings einen neunfach angestiegenen Untergrund. Es muß daher angenommen werden, daß unkontrollierte Streuprozesse im Analysator selber Doppelereignisse verursachen, das heißt, daß auf diese Weise eine Einfachphotoemission noch im Nachhinein in ein scheinbares Zweielektronenereignis gewandelt werden kann. Das erfolgreiche Verzögern solcher Streuelektronen

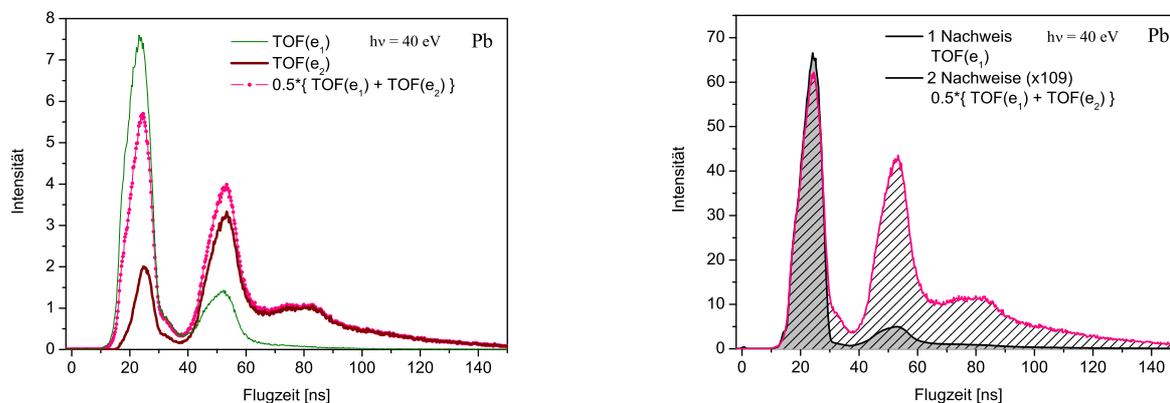


Abb. 5.6: Links: Flugzeitverteilung von Zweielektronenereignissen, wobei die Ankunftszeiten des jeweils ersten (dünne grüne Linie) und zweiten (dicke Linie, dunkelrot) Elektrons miteinander vermischt sind (Linie mit Punkten). Im rechten Bild wird der Vergleich zum Untergrund der Einelektronenphotoemission (grau) hergestellt, indem die gemischte Verteilung (schraffiert) auf die Intensität im gültigen Flugzeitbereich (unterhalb 30 ns) normiert ist.

schaft glücklicherweise weitestgehend Abhilfe, denn bei der eigentlichen Datenanalyse werden nur Elektronen im gültigen Flugzeitbereich berücksichtigt. Dennoch ist die Intensität an der Grenze zum ungültigen Flugzeitbereich (bei 30 ns) bei der Doppelphotoemission deutlich größer, woraus sich schlußfolgern läßt, daß sich auch mehr Intensität, hervorgerufen durch falsche Koinzidenzen, unter die echten Koinzidenzen mischt. Beim Sortieren nach echten und falschen Doppelereignissen können allerdings sämtliche Koinzidenzen verworfen werden, bei denen mindestens ein Elektron eine ungültige Flugzeit aufweist, was aus der bisherigen Darstellung nicht hervorgehen kann, da beide Elektronen miteinander vermischt wurden. Es muß demnach wieder der Korrelationsraum betrachtet werden, in welchem eben genau der Zusammenhang zwischen den beiden Partnerelektronen analysiert werden kann.

Abbildung 5.7 zeigt, jetzt wieder für die Messung am Silberfilm bei 9 eV Anregungsenergie, im linken Bild das Flugzeit-Korrelationsspektrum mit logarithmischer Farbskala für die gemessene Intensität. Auf der horizontalen Achse ist die Flugzeit des ersten Elektrons aufgetragen, welche als Integration über alle Ereignisse nochmal oben als eindimensionale Verteilungsfunktion gezeigt ist und auf der vertikalen Achse die des zweiten Elektrons, mit entsprechender Projektion ganz links. Der Vergleich zum vorher gezeigten Untergrund für die Messung am Bleikristall bei 40 eV Anregungsenergie zeigt qualitativ eine sehr ähnliche Struktur, jedoch mit deutlich größeren Intensitäten in den jeweils gültigen Flugzeitbereichen, was wieder darauf schließen läßt, daß der Großteil des Untergrunds eigentlich den Einfachphotoemissionen zuzuordnen ist. Weitere Bestätigung hierfür liefert der Vergleich zum rechts gezeigten Bild, welches eine aus Einfachphotoemissionen simulierte Flugzeitkorrelation widerspiegelt, indem einfach die Einelektronenverteilung gegen sich selbst aufgetragen wird unter der Voraussetzung, daß dann das erste Elektron auch immer kleinere Flugzeiten als das zweite aufweisen muß (das zur Winkelhalbierenden des zweiten und vierten Quadranten symmetrische Dreieck rechts unten wird herausgeschnitten). Für den direkten Vergleich ist noch das berechnete, detaillierte Spektrum über 12 Größenordnungen so normiert worden, daß die gleiche

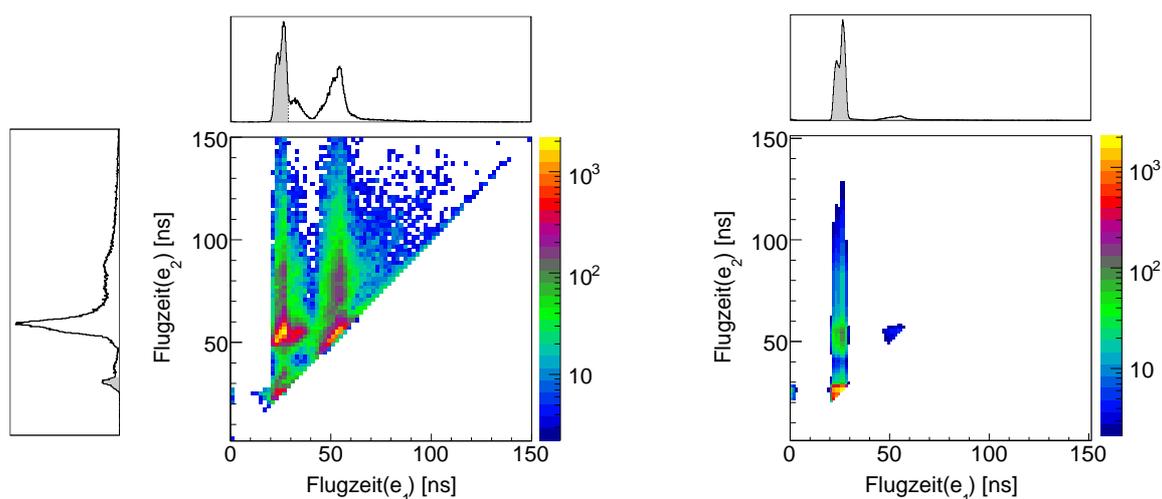


Abb. 5.7: Photoemissionsspektrum von Zweielektronenereignissen aus einem Silberfilm bei $h\nu = 9\text{ eV}$. Links: Gemessene Flugzeitkorrelation mit Projektionen auf die beiden Achsen. Rechts: simuliertes Korrelationsspektrum aus der Faltung von Einfachphotoemissionen bei gleicher Intensitätsskala; die für beide Achsen identische Projektion ist nur oben gezeigt.

maximale Intensität wie bei der Messung resultiert (dividiert durch $6 \cdot 10^8$). Trotz einer gewissen Ähnlichkeit wäre offensichtlich der zu erwartende Untergrund bei den vorliegenden, rein zufälligen Koinzidenzen ganz anders geartet, wenn sich dieser exakt wie der bei den Einfachphotoemissionen verhielte – zu beachten ist hier, daß die Intensitäten der beiden Korrelationsspektren nicht auf den gültigen Bereich normiert sind, was ansonsten lediglich zu einer weiteren Verminderung des Untergrunds bei den simulierten Korrelationen führen würde. Aus der gedachten Differenz beider Spektren können beispielsweise folgende Szenarien nach einer Einfachphotoemission festgehalten werden:

- ($e_1 = 20 - 30$ ns, $e_2 = 50 - 60$ ns) Ein durch das Extraktionsfeld beschleunigtes Elektron trifft auf das Gitter vor den Microchannel Plates und überträgt bei dem inelastischen Stoß einen Teil seiner Energie auf ein Elektron an der Gitteroberfläche, welches dadurch ins Vakuum tritt, während das Primärelektron mit verminderter Energie aus der Streuung hervorgeht. Anschließend könnte je nach Startenergie und -richtung eines der beiden Elektronen durch das Gegenfeld (5 V relativ zum zweiten Gitter) in das Spektrometer beschleunigt werden (siehe auch Abschnitt 4.1.3), das andere durch die MCP-Spannung (170 V relativ) auf den Detektor gelangen – insbesondere die Übergangzone des ersten Elektrons in den ungültigen Flugzeitbereich verdeutlicht dies. Ob das Primärelektron bestehen bleibt oder in zwei Sekundärelektronen gewandelt wird, ist dabei unerheblich.
- ($e_1 = 50 - 60$ ns, $e_2 = 50 - 60$ ns) Wie im ersten Fall, mit dem Unterschied, daß beide Streuelektronen längere Wege im Spektrometer zurücklegen.
- ($e_1 = 20 - 30$ ns, $e_2 = 20 - 30$ ns) Wie im ersten Fall, mit dem Unterschied, daß beide Streuelektronen in kurzer Zeit durch die unmittelbar angrenzenden Gittermaschen direkt auf den Detektor gelangen. Dieser Fall ist nicht von den echten Koinzidenzen zu unterscheiden (bzw. hier von den zufälligen Koinzidenzen, die aber bezogen auf ihre Entstehung ein tatsächliches Primärdoppelereignis darstellen und infolgedessen als echt betrachtet werden können, vgl. Abschnitt 5.1), es sei denn, das Ereignis verletzt außerdem die Energieerhaltung, was allerdings dem grundsätzlichen Problem keine Abhilfe schafft.

5.1.2 Detektortotzeit

Wie für das anfängliche Beispiel im Besonderen, gilt für alle Doppelphotoemissionen bei den typischen Spetrometereinstellungen (35 V Absaugspannung, ohne Magnetfeldkomponente), daß Elektronen mit kinetischen Energien kleiner als 0.3 eV zwischen 26.5 ns und 29 ns liegen, und also einen maximalen Zeitunterschied von 2.5 ns haben, wenn beide Elektronen aus diesem Bereich kommen. Außerdem beziffert sich die Größe der Landezone auf dem Detektor auf einen Kreis um die Detektormitte von nur 10 mm Radius. Genau diese Bedingungen fallen in den besonders sensiblen Totzeitbereich des Detektors, da nicht nur das MCP-Signal aus der Superposition beider Ereignisse besteht, sondern auch die Anodensignale überlagerte Pulsformen aufweisen. In der Datenauswertung kann mit der Forderung $\Delta_{TOF} + \Delta_R \leq 10$ der problematische Bereich ausgeklammert werden, um falsch rekonstruierte Ereignisse und daraus hervorgehende Strukturen zu vermeiden.

Abbildung 5.8 demonstriert, wie auch über den zentralen Bereich ($\Delta_{TOF} + \Delta_R \leq 10$) hinaus noch dieser Effekt bei der Datenanalyse (Software-TDC) solcher schnell aufeinanderfolgenden Ereignisse eine Rolle spielt. Auf den drei Achsen des Koordinatensystems sind die Beträge der Differenzimpulse in X-, Y- und Z-Richtung aufgetragen, wobei die oberflächenparallele XY-Ebene

horizontal verläuft und die senkrechte Impulskomponente vertikal dazu nach oben ausgerichtet ist. Im linken Bild sind drei Schnittebenen, bei kleinem Differenzimpuls der jeweils dritten Achse, durch den Differenzimpulsraum hervorgehoben, so daß dadurch das Totzeitloch am Ursprung sichtbar wird – unabhängig von dem Auftreffort auf dem Detektor. Gemessen wurde an der Pb-Probe mit 25 eV Anregungsenergie, schwächerem Extraktionsfeld (6.5 V) und überlagertem Magnetfeld (5.6 Gauß). Die Verteilungsfunktion entspricht bei der Betrachtung der Differenzvektoren anstelle ihrer Beträge in erster Näherung einer Impulshalbkugel, es gibt nur positive Impulskomponenten entlang der Senkrechten mit Radius 1 a.u., aus der in der Mitte eine kleinere Halbkugel ausgeschnitten ist. Dieselben Versuchsbedingungen, allerdings mit den von der ersten Messung abweichenden, typischen Spektrometereinstellungen (35 V ohne Magnetfeld), führen im rechten Bild zu komplizierten Strukturen im Differenzimpulsraum, da jetzt die gesamte Flugzeitbreite von 50 ns auf nur 14 ns geschrumpft ist. Während also bei der Einfachphotoemission durch die Wahl der Feldgeometrie im Analysator in erster Linie nur die Auflösung und der Raumwinkel betroffen sind, eben gerade so, wie es von den meisten Analysatoren erwartet wird, kommen unter den Extrembedingungen ($\Delta TOF_{ges} = 14$ ns) bei der Multi-Hit-Analyse Artefakte im Sinne von ungleich verteilten Effizienzeinbrüchen hinzu.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird an verschiedener Stelle auf die Totzeit weiter eingegangen, so daß die Problematik hier nur kurz dargestellt bleibt, um dann situationsspezifisch weiter behandelt werden zu können. Abschließend sei nochmal erwähnt, daß erstens die totzeitbedingten Artefakte kaum eine Rolle bei der Untersuchung von temperaturabhängigen relativen Unterschieden von Spektren spielen werden (es sei denn, alle Cooper-Paare im Falle des Vergleichs von Spektren oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur verschwinden exakt im Totzeitloch); und zweitens durch den Transientenrekorder alle Rohpulse jederzeit wieder erzeugt werden können, um dann weiterentwickelten Pulsfindungsalgorithmen erneut zur Verfügung zu stehen. In gewisser Hinsicht kann das Experiment also virtuell nochmals durchgeführt werden, ohne selbstverständlich dabei den Zugriff auf viele andere Parameter, wie Anregungsenergie oder Temperatur, zu haben.

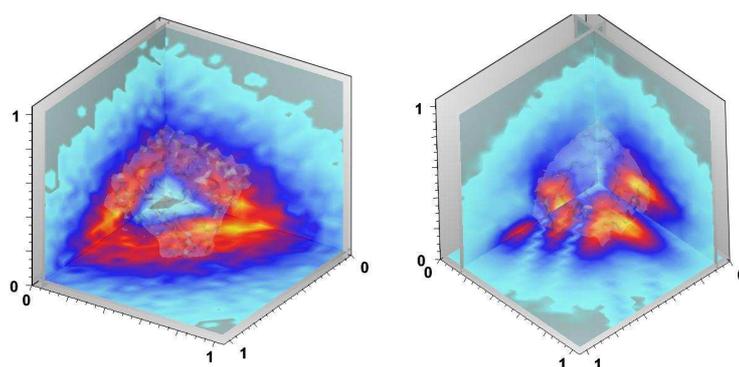


Abb. 5.8: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. In beiden Bildern ist auf den Achsen der rechtshändigen kartesischen Koordinatensysteme, mit der Z-Achse nach oben zeigend, der jeweilige Differenzimpuls im Falle eines Zweielektronenereignisses aufgetragen: $P_x(e_1) - P_x(e_2)$, $P_y(e_1) - P_y(e_2)$ und $P_z(e_1) - P_z(e_2)$ in atomaren Einheiten [a.u.]. Das linke Bild repräsentiert eine Messung mit verringerter Absaugspannung von 6.5 V über die Länge des Spektrometers und unter Anlegen eines zusätzlichen Magnetfeldes von 5.6 Gauß, bei welcher die gesamte Flugzeitbreite aller Elektronen 50 ns beträgt, während das rechte Bild bei regulären Meßbedingungen entstanden ist (ohne Magnetfeld, 35 V Absaugspannung), bei denen die Flugzeitverteilung von nur 14 ns Breite ist, wodurch eine komplexe Totzeitstruktur durch die verwendete HexAnode entsteht.

5.2 Pb(111)

Analog zu den Ergebnissen der Einfachphotoemission sollen zunächst für dieselben Messungen die Energiekorrelationen der Doppelphotoemissionen, dargestellt in der Serie von Spektren in Abbildung 5.9, betrachtet werden. Alle Messungen sind unterhalb von 10 K durchgeführt worden. Bei der niedrigsten Anregungsenergie sind lediglich zufällige Koinzidenzen gemessen, denn die echten lägen unterhalb der DPE-Fermi-Kante, welche im Bild ganz unten links mit einer roten, unterbrochenen Linie gekennzeichnet ist. Bei höheren Anregungsenergien ist wie bei der Einfachphotoemission die höchste Intensität bei sehr niedrigen kinetischen Energien zu finden, was auf das Sekundärelektronenmaximum zurückzuführen ist. Selbst wenn der Anregungsmechanismus zwei unabhängigen Einfachemissionen entspräche, wären die meisten Elektronen durch Streuprozesse im Festkörper an anderen Elektronen auf dem Weg zur Oberflächenbarriere so weit verlangsamt worden, bis ihre mittlere freie Weglänge bei niedriger kinetischer Energie so groß wird, daß die Oberfläche mit erhöhter Wahrscheinlichkeit erreicht werden kann. Wenn genug kinetische Energie übriggeblieben ist, kann die Oberflächenbarriere überwunden werden und das Elektron wird ins Vakuum emittiert. Die Ergebnisse bei 21.22 eV zeigen von der Charakteristik her einen solchen strukturlosen Streuuntergrund mit seinem typischen exponentiellen Verlauf zu höheren Energien, welcher allerdings auch bereits das Spektrum der einfach photoemittierten Elektronen dominierte (Abb. 4.26). Das hängt weiterhin mit der Anregung von Kernzuständen zusammen, die infolgedessen Auger-Emissionen bewirken, welche wiederum jede Valenzbandstruktur zusätzlich verbreitern und miteinander vermischen. Eine Messung unterhalb von 18 eV Photonenenergie würde erst solche Prozesse verhindern, unterhalb von 16 eV außerdem noch Streuprozesse unterdrücken.

Bei 25 eV Anregungsenergie können bereits Photoelektronen aus der direkten Kernzustandsanregung beobachtet werden (vgl. Abschnitt 4.2). Die zurückbleibende Vakanz kann durch ein

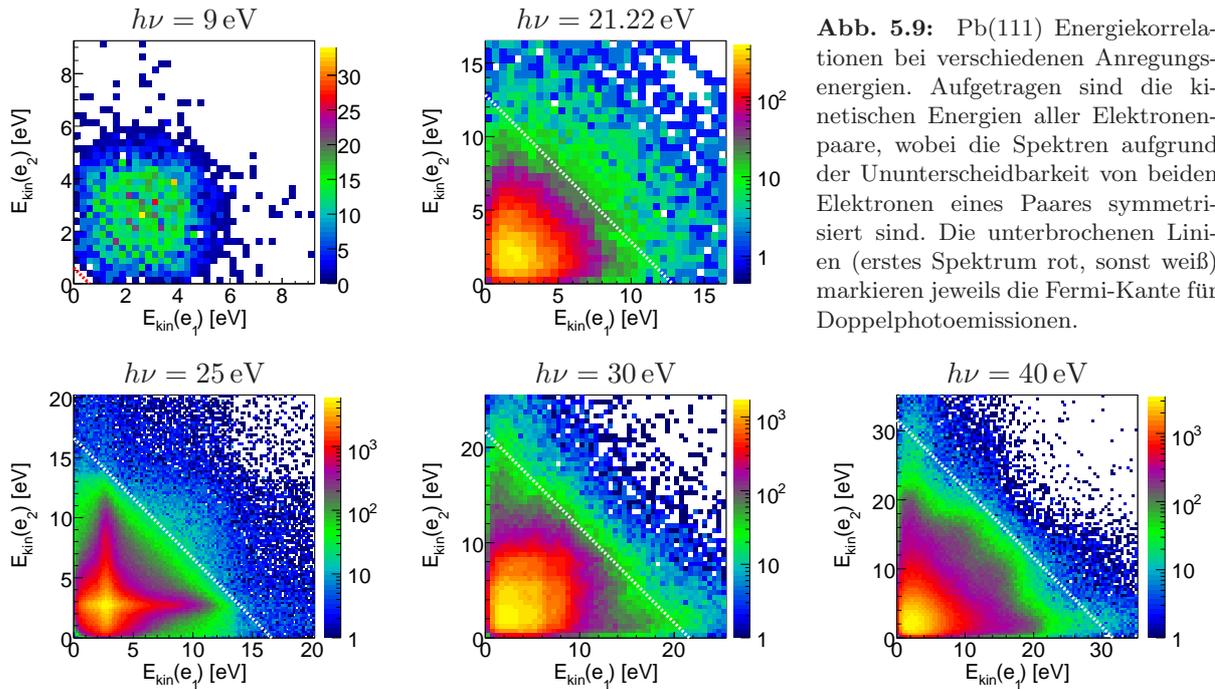


Abb. 5.9: Pb(111) Energiekorrelationen bei verschiedenen Anregungsenergien. Aufgetragen sind die kinetischen Energien aller Elektronenpaare, wobei die Spektren aufgrund der Ununterscheidbarkeit von beiden Elektronen eines Paares symmetrisiert sind. Die unterbrochenen Linien (erstes Spektrum rot, sonst weiß) markieren jeweils die Fermi-Kante für Doppelphotoemissionen.

Elektron aus dem Valanzband wieder aufgefüllt werden, wodurch die dabei freiwerdende Energie auf ein drittes Elektron, ebenfalls aus dem Valenzband, übertragen werden kann. Die dadurch weiterhin auftretende, koinzidente Emission eines zugehörigen Auger-Elektrons zeigt durch die relativ gleichförmige Linienform das vermischte Resultat aus den Valenzbandinteraktionen. Da die Photoelektronen aus dem $5d_{5/2}$ -Kernzustand sich mit weniger als 7 eV kinetischer Energie durch den Festkörper bewegen, ist ihre Streuwahrscheinlichkeit vergleichsweise niedrig, so daß zusammen mit dem relativ hohen Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines solchen Kernzustandes der Prozess insgesamt eine hohe DPE-Intensität verursacht, was gleichzeitig in Bezug auf Struktur im allgemeinen eine Art reinigende Wirkung auf das entstehende Spektrum hat. Bei noch höheren Anregungsenergien tritt auch das direkte Photoelektron aus der $5d_{3/2}$ -Kernzustandsanregung in Erscheinung, wird jedoch wieder zusammen mit der $5d_{5/2}$ -Anregung und beiden Auger-Prozessen vom Sekundärelektronenmaximum an Intensität übertroffen – genau wie bei der Einfachphotoemission.

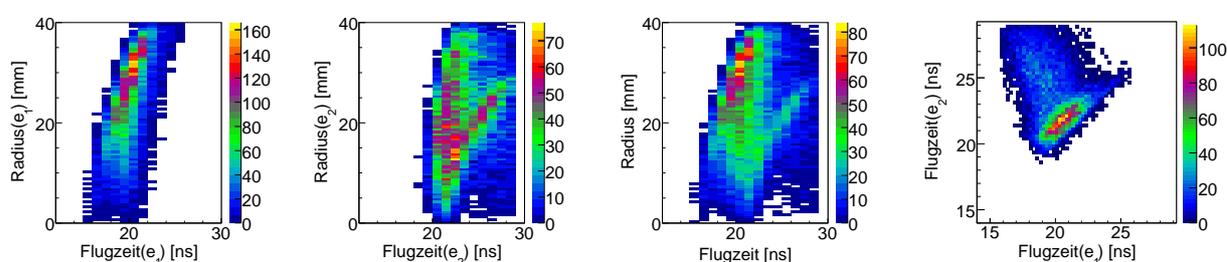


Abb. 5.10: Doppelphotoemissionen an der DPE-Fermi-Kante von Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. Von links nach rechts: Flugzeitverteilung in Abhängigkeit der Entfernung zum Detektormittelpunkt (Radius, nicht korrigiert gegen die wachsenden Flächensegmente bei dieser Integration über den ϕ -Winkel) für das erste Elektron, für das zweite Elektron und über beide gemittelt. Ganz rechts ist die Flugzeitkorrelation dargestellt.

Im nächsten Schritt werden für die 25 eV-Messung die Parallelimpulse nahe der Fermi-Kante betrachtet, indem nur solche Ereignisse berücksichtigt werden, deren Energiesumme maximal 2 eV unterhalb der DPE-Fermi-Kante liegt. Für Ereignisse mit gleicher Energieaufteilung (auf der Winkelhalbierenden des Energiekorrelationsspektrums) können dann beispielsweise beide Elektronen eine kinetische Energie zwischen 7.3 eV und 8.3 eV aufweisen. Insgesamt sind über fünf Tage verteilt, wobei für jeden Meßtag die Probe neu präpariert wurde, etwa 60 Stunden lang Daten für diese Anregungsenergie aufgenommen und dabei etwa 200 Millionen gültige Einfachphotoemissionen gemessen worden. Auf den beschriebenen Streifen für Paaremissionen an der Fermi-Kante entfallen dann noch 15 000 Ereignisse, die zunächst im ursprünglichen Datenraum in der Abbildung 5.10 gezeigt werden. Im Vergleich zu den Spektren aus Abb. 5.2 schneiden hier die emittierten Elektronenverteilungen aufgrund der größeren Anregungsenergie den Rand des Detektors, so daß keine volle Raumwinkelakzeptanz vorliegt. Im zweiten Bild ist für das als zweites detektierte Elektron die Emissionslinie aus dem $5d_{5/2}$ -Kernzustand gut zu erkennen, und in Bezug auf den Auger-Prozess wird dieses als Photoelektron bezeichnet, während das koinzidente dritte Elektron des Prozesses – das zweite füllt die entstandene Vakanz auf – als Auger-Elektron bezeichnet wird. Obwohl das Photoelektron zuerst das Vakuum erreicht, wird es vom meist energiereicheren Auger-Elektron im Analysator überholt, da auf der Skala der Flugzeitaufösung immernoch beide Prozesse gleichzeitig stattfinden (für den Cu- d -Kernzustand beträgt die Zeitspanne für den Auger-Zerfall etwa 24 fs Petek u. a. (2000)).

Bei der Darstellung der Parallelimpulse an der Fermi-Kante können zunächst zwei Varianten gewählt werden, da im Gegensatz zur Einfachphotoemission nun immer zwei Elektronen vorliegen.

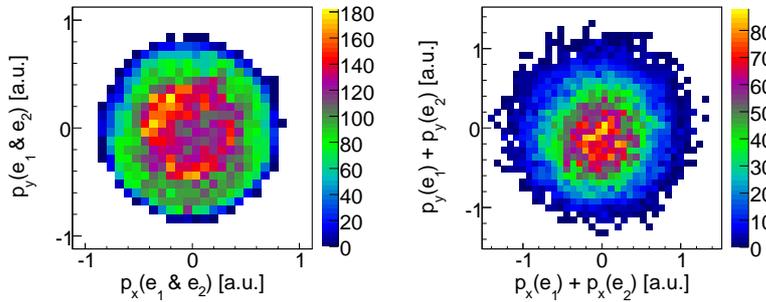


Abb. 5.11: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. Gezeigt sind im linken Bild die Parallelimpulse an der DPE-Fermi-Kante für als unabhängig betrachtete Doppelergebnisse, indem die jeweils ersten und zweiten Elektronen zusammen dargestellt sind und rechts der berechnete Schwerpunkt in der Parallelimpulsebene für zusammengehörige Paarelektronen (nicht als unabhängig betrachtet).

Entweder beide Elektronen werden unabhängig voneinander behandelt und miteinander vermischt, linkes Bild in Abb. 5.11, oder sie werden als korreliert betrachtet und beispielsweise durch ihren gemeinsamen Schwerpunkt, wie im rechten Bild, dargestellt. In Bezug auf die Fermi-Flächen-Schnitte (Bilder in 4.34) und im Drei-Stufen-Modell (siehe Abschnitt 1.5.1) wäre idealerweise folgendes dabei zu erwarten:

- **Korrelierter Zusammenhang:** Ein Elektron von der (PE-)Fermi-Kante absorbiert ein Photon. Die Wechselwirkung mit dem Kristall erlaubt nur bestimmten Zuständen eine tatsächliche Emission, wodurch bei der einfachen Photoemission die Fermi-Flächen-Schnitte zustandekommen. Bei dem Transport zur Oberfläche streut das angeregte Elektron nur einmal elastisch mit einem zweiten Elektron (energetisch muß dieses ebenfalls nahe der Fermi-Kante liegen), so daß die beiden Elektronen sich zwar rechtwinklig zueinander weiterbewegen, ihr gemeinsamer Schwerpunkt allerdings (im Bild 5.12 links ist dessen Energie als Energiesumme der beiden beteiligten Elektronen dargestellt) den ursprünglichen Impuls beibehält. In diesem Fall wäre im Parallelimpuls ein ähnliches Bild wie bei der Einfachphotoemission zu erwarten.
- **Unabhängige Elektronen:** Beide Elektronen werden nahe der DPE-Fermi-Kante angeregt. Ihre kinetischen Energien können jedoch sehr unterschiedlich ausfallen (Bild 5.12 rechts zeigt die vermischten Energien an der DPE-Fermi-Kante), so daß bei der linken Darstellung in Abb. 5.11 praktisch über einen größeren Bereich der 3D-Fermi-Fläche im Impulsraum integriert wird, da quasi keine konstante Anregungsenergie mehr existiert.

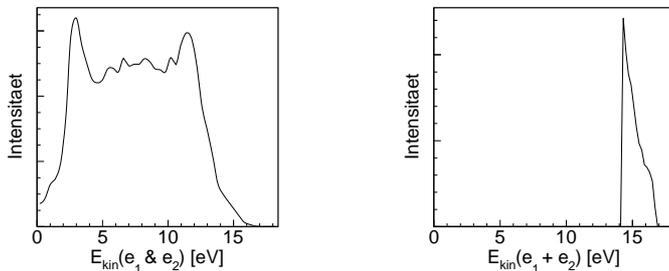


Abb. 5.12: Energiesumme für korrelierte Elektronen (links) bzw. die Energien für unabhängige Elektronen (rechts).

Beide Modellvorstellungen scheinen auch näheren Untersuchungen, bei denen beispielsweise die verschiedenen Anregungsenergien im zweiten Fall getrennt betrachtet wurden, nicht standhalten zu können, da sich keine zweifelsfreie Strukturverwandtschaft erkennen läßt. Bei dieser Anregungsenergie (25 eV) macht der Auger-Prozeß an der DPE-Fermi-Kante etwa ein Drittel der Gesamtintensität aus, gemessen am Beitrag der Photoelektronen unter allen jeweils zweiten Elektronen der Paare.

Dieser sollte aber der Erwartung nach keine besondere Struktur auf die Parallelimpulse bezogen aufweisen. Lediglich die emittierten Photoelektronen könnten aufgrund der periodisch lokalisierten Startorte im Kristall ein Diffraktionsmuster ins Vakuum transportieren (vgl. Abschnitt 4.2).

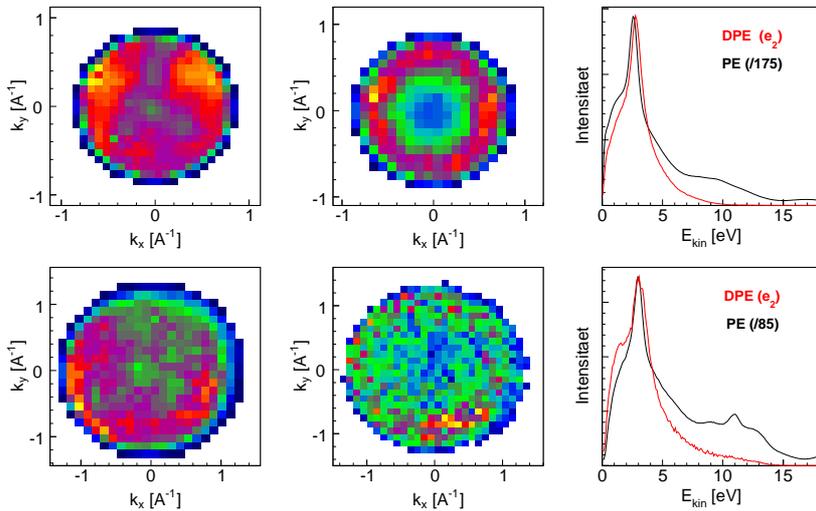


Abb. 5.13: Parallelimpulse für die Photoelektronen aus den Auger-Prozessen ($E_{kin} = 2.7 \pm 0.1$ eV). Links für Einfachphotoemissionen und in der Mitte für Doppelphotoemissionen (dabei ist nur das zweite Elektron berücksichtigt vgl. Abb. 5.10, das rechte Bild müßte für den exakten Vergleich 47° im Uhrzeigersinn gedreht betrachtet werden). Rechts ist im Vergleich die kinetische Energie der winkelintegrierten einfachen Photoemission und der winkelintegrierten zweiten Nachweise bei Doppelphotoemissionen gezeigt. Oben 35 V Absaugspannung, unten 6 V plus Magnetfeld.

Abbildung 5.13 zeigt die Parallelimpulsverteilung der gemessenen Photoelektronen sowohl für Einfachphotoemissionen (links) als auch für Zweielektronennachweise (Mitte), wobei im letzteren Fall lediglich das jeweils als zweites nachgewiesene Elektron darzustellen genügt – eine Analyse, in welcher das Photoelektron zusätzlich als zuerst nachgewiesen auftreten kann, zeigt zu der gezeigten Variante keinen qualitativen Unterschied. Wenn für den Auger-Prozeß das Photoelektron und das Auger-Elektron als unabhängig voneinander betrachtet werden können in der Hinsicht, daß sie ihre Emissionsrichtungen nicht gegenseitig beeinflussen, dann dürften die beiden Parallelimpulsbilder praktisch gleich aussehen, zumal die Gesamtverteilungen der kinetischen Energie (Bild rechts) für den niedrigen Energiebereich recht ähnlich zueinander verlaufen. Im Widerspruch zu dieser Annahme, unterscheiden sich die gemessenen Verteilungen der Parallelimpulse in der Messung ohne Magnetfeld (obere Reihe) deutlich voneinander. Ein Blick auf die Flugzeiten der Richtung Detektormitte fast senkrecht emittierten Photoelektronen in Abb. 5.10 zeigt, daß die Totzeitproblematik an dieser Stelle in hohem Maße ihre Wirkung entfaltet. Daher wird zum Vergleich die Messung bei niedrigerem Extraktionsfeld herangezogen, in welcher der Flugzeitbereich, insbesondere der für die langsamen Photoelektronen, ausgedehnt und somit die Totzeitwirkung zu guten Teilen entschärft ist. Die Abbildung 5.14 zeigt in den ersten zwei Spektren die analogen Flugzeitverteilungen dieser Messung bei 6.5 V Absaugspannung und überlagertem, homogenen Magnetfeld von 5.6 Gauß.

Das dritte und vierte Bild sind die zur Abbildung 5.11 entsprechenden, wobei sofort die nachlassende Wirkung der Totzeit bei dem Vergleich der als unabhängig betrachteten Elektronen auffällt. Ein weiterer Aspekt ist damit zusammenhängend ebenfalls sehr auffällig: trotzdem die Meßzeit bei der typischen Aufnahmezeit von 2 kHz für diesen Versuch nur etwa 4 Stunden betrug, also rund ein Fünfzehntel im Vergleich zu der Messung ohne Magnetfeld, sind in der kurzen Zeit genausoviele Paaremissionen an der DPE-Fermi-Kante gemessen worden. Generell hängt die Zahl der Doppelphotoemissionsnachweise stark von der Analyseverfahren ab, was die Weiterentwicklung der Pulsinterpretationsalgorithmen als sinnvoll erscheinen läßt. Bei den regulären Messungen mit dem durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt bedingten Verzicht auf den Einsatz eines Magnetfeldes

beträgt der maximal mögliche Flugzeitunterschied zwischen den beiden Elektronen einer Paaremission innerhalb der Energieerhaltungsgrenze nur 14 ns, so daß bei der Mehrheit dieser Ereignisse mindestens ein Teil der Detektorpulse miteinander verschmolzen ist. Auch wenn im Detail viele Parameter eingestellt werden können, sollen hier exemplarisch drei Varianten kurz miteinander verglichen werden, bei denen die Rekonstruktionsmethode und Totzeit eine Rolle spielen. Auch wenn der Pulsinterpretationseinfluß sich als groß erweist, verhalten sich die meisten Spektren erstaunlich stabil dem gegenüber und je nachdem, welche Spektren betrachtet werden, ist meistens kaum ein qualitativer Unterschied festzustellen.

Neben anderen Beschränkungen wie zum Beispiel die Begrenzung des erlaubten Radius auf 25 mm für beide Elektronen bei Rekonstruktionsmethoden größer als 14 (siehe Abschnitt 3.3, oder Abb. 3.5), der Verzicht auf bestimmte Kombinationen von Rekonstruktionsmethoden (6 und 12, 15 und 8, 8 und 15 ... die Möglichkeit der Betrachtung von Rohpulsen hilft beim Auffinden problematischer Fälle) und solcher von rein physikalischer Art (Flugzeit, Energie, Impuls), unterscheiden sich die drei Varianten außerdem in der folgenden Weise:

1. Die Rekonstruktionsmethode für das zweite Elektron ist maximal 13. Insgesamt werden 141 der 400 möglichen Kombinationen nicht berücksichtigt, wobei 850 000 Paare von 1.6 Millionen entfallen. Anzahl der Paare an der DPE-Fermi-Kante: 15 093.
2. Die Rekonstruktionsmethode für das zweite Elektron ist maximal 18. Insgesamt werden 52 der 400 möglichen Kombinationen nicht berücksichtigt, wobei 665 000 Paare von 1.6 Millionen entfallen. Anzahl der Paare an der DPE-Fermi-Kante: 17 676.
3. Die Rekonstruktionsmethode für das zweite Elektron ist maximal 18 und die sonst gesetzte Totzeitbedingung (Ortsdifferenz [mm] + Zeitdifferenz [ns] < 10) ist aufgelöst. Insgesamt werden 36 der 400 möglichen Kombinationen nicht berücksichtigt, wobei 460 000 Paare von 1.6 Millionen entfallen. Anzahl der Paare an der DPE-Fermi-Kante: 20 520.
4. Messung mit Magnetfeld und herabgesetztem Extraktionsfeld: die Rekonstruktionsmethode für das zweite Elektron ist maximal 18. Insgesamt werden 15 der 400 möglichen Kombinationen nicht berücksichtigt, wobei 12 000 Paare von 142 000 entfallen. Anzahl der Paare an der DPE-Fermi-Kante: 15 689.

In Abbildung 5.15 ist für die beschriebenen Fälle jeweils die Abhängigkeit der Entfernung zwischen beiden Auftrefforten zu den zeitlichen Auftreffdifferenzen von Paaremissionen an der DPE-Fermi-

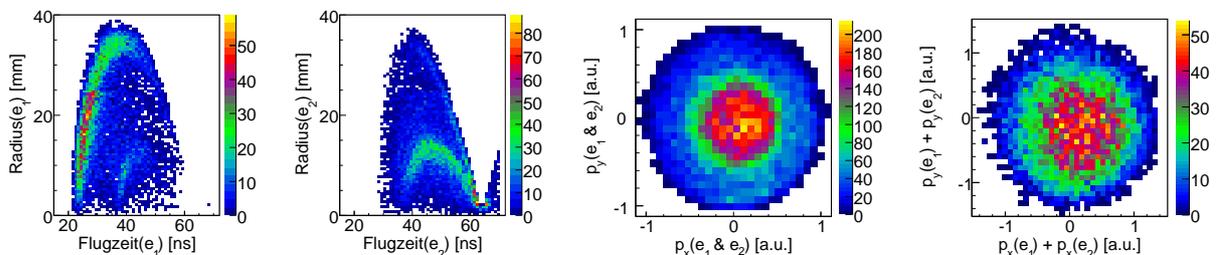


Abb. 5.14: Pb(111), $h\nu = 25$ eV, 6.5 V Absaugspannung, 5.6 Gauß Magnetfeld. Flugzeitverteilung in Abhängigkeit der Entfernung zur Detektormitte des ersten Elektrons (Bild 1) und des zweiten Elektrons (Bild 2). Parallelimpulse an der DPE-Fermi-Kante (vgl. Abb. 5.11) für als unabhängig betrachtete Paaremission (Bild 3) und für den jeweiligen Schwerpunkt der Paare (Bild 4).

Kante gezeigt. Die untere Reihe zeigt außerdem alle Paare im gültigen Flugzeitbereich, wobei dieser in den ersten drei Fällen nach oben hin offengehalten ist bezüglich ihrer Energiekorrelation.

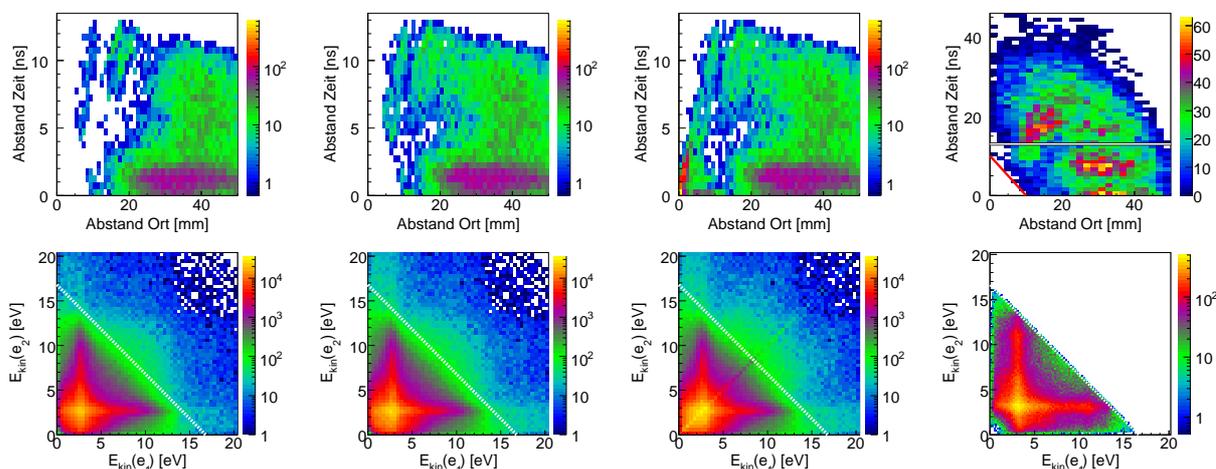


Abb. 5.15: Verschiedene Einstellungen bei der DPE-Analyse. In den oberen Spektren ist der Abstand beider Elektronen von Paaren an der DPE-Fermi-Kante auf dem Detektor gegen ihren Flugzeitunterschied aufgetragen. Unten die jeweiligen Energiekorrelationsspektren aller Paare. Die Spalten von links nach rechts: Rekonstruktionsmethode $e_2 \leq 13$, DPE-Anteil 0.39 % (1), Rek.Meth. $e_2 \leq 18$, DPE-Anteil 0.48 % (2), wie 2 ohne Totzeitbeschränkung, DPE-Anteil 0.58 % (3), Messung mit Magnetfeld und niedriger Extraktionsspannung Rek.Meth. $e_2 \leq 18$, DPE-Anteil 0.85 % (4) – siehe auch Texterläuterung.

Unabhängig von den Bedingungen, welche zur Doppelphotoemissionsanalyse eingesetzt worden sind, konnte keine aus der Einfachphotoemission bekannte Struktur aufgedeckt werden, weder bezogen auf einzelne Elektronen, noch bezogen auf den Schwerpunkt der emittierten Paare. Generell haben sich keine dreifach symmetrischen Formen in den Spektren abgezeichnet, lediglich detektorspezifische Sechsfach-Strukturen (bekannt als „Schneeflocken d. T.“) konnten bei entsprechend engen oder komplizierten Schnitten im Datenraum in mannigfaltigen Variationen erzeugt werden, wie beispielsweise unter der Bedingung, daß das erste Elektron in einem bestimmten Bereich auf dem Detektor registriert wurde (Radius zwischen 20 mm und 25 mm) und dann der Abstand auf dem Detektor des zweiten Elektrons relativ zum ersten berechnet und dargestellt wird (Abb. 5.16).

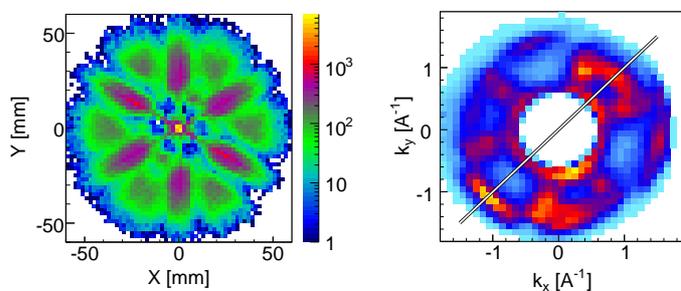


Abb. 5.16: Detektorstrukturen (links) bei der Darstellung von diversen Zusammenhängen beider Elektronen eines Paares (hier: Bedingung $20 \text{ mm} \leq \text{Radius}(e_1) \leq 25 \text{ mm}$, X-Achse: $x(e_2) - x(e_1)$, Y-Achse: $y(e_2) - y(e_1)$) und die Kristallstruktur (rechts) bei der einfachen Photoemission. Das Experiment ist so aufgebaut, daß sich die „Hochsymmetrielinien“ von Kristall und Detektor nicht überlagern.

Werden doppelphotoemittierte Elektronen als korreliert betrachtet, so muß bei deren Analyse, wie bereits angewendet, auf adäquatere Größen zurückgegriffen werden. Der Schwerpunkt beispielsweise oder die Energiesumme sind solche Variablen, aber auch die Energieaufteilung kann eine entscheidende Größe bei der Unterscheidung zwischen verschiedenen Emissionsprozessen sein (Schumann u. a. (2009), Hattass u. a. (2008)). Abbildung 5.17 zeigt die Energiesumme (links), die Energieaufteilung (Mitte) und deren Zusammenhang (rechts), wobei die Energieaufteilung durch die unphysikalische Aufteilung zwischen jeweils erstem und zweitem Elektron durch eine Symmetrisierung aufgehoben ist. Die Energiesumme ist mit der geforderten Energieerhaltung für Paaremissionen entsprechend vorne abgeschnitten und zeigt in ihrer Verteilung hauptsächlich eine Signatur der Auger-Zerfälle, welcher in erster Linie eine Selbstfaltung der Valenzbandstruktur entspricht (dieses Thema ist u. a. Gegenstand einer separaten Arbeit von R. Wallauer). Die schwach sichtbaren Doppellinien, welche die p -Band-Emissionen nahe der DPE-Fermi-Kante (16.6 eV) fast senkrecht bezüglich des Verlaufs der Hauptintensitätslinie kreuzen, resultieren aller Wahrscheinlichkeit nach aus zufälligen Koinzidenzen und waren bereits in der Einphotonenemission aufgefallen. Wären die Linien horizontal bei konstanter Energiesumme verlaufen, so entspräche das einer Energieaufteilung zwischen den Auger- und Photoelektronen, und damit eines nicht vollständig als unabhängig betrachtbaren Modells des Auger-Zerfalls (Riessen u. a. (2010), R. Gotter u. a. (2009), Jensen u. a. (1989)).

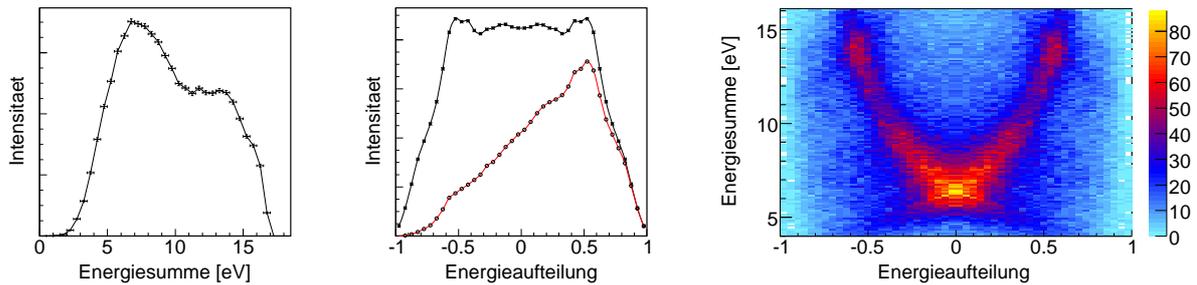


Abb. 5.17: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV, 6.5 V Absaugspannung und 5.6 Gauß Magnetfeld. Links sind jeweils die kinetischen Energien beider Elektronen aller Paare addiert $E_{sum} = E_{kin}(e_1) + E_{kin}(e_2)$; in der Mitte ist die Energieaufteilung $E_{share} = (E_{kin}(e_1) - E_{kin}(e_2))/E_{sum}$ berechnet (rot) und symmetrisiert (schwarz); rechts sind die beiden Größen gegeneinander aufgetragen.

Abbildung 5.18 zeigt noch einmal die beiden dispersionsfreien Emissionslinien bei der Einfachphotoemission – dargestellt sind nur Elektronen innerhalb eines θ -Winkels (40°), für den energieunabhängig alle emittierten Elektronen vollständig auf den Detektor projiziert werden. Die Ursache dieser Linien liegt in der Adsorption von Restgasmolekülen auf der stark gekühlten und reaktiven Bleioberfläche, welche abhängig von der Anregungsenergie und variierenden Vakuumbedingungen (z. B. durch unregelmäßiges Befüllen der Kryotasse Abb. 2.33) verschieden stark in Erscheinung treten kann. Hauptvertreter von Restgasmolekülen sind H_2 , CO , Ar und H_2O (CO_2 , He ...), wobei beispielsweise das Ionisationspotential von H_2 (15.4 eV) sehr gut mit der Linienstruktur in Verbindung gebracht werden kann (Jacobi u. a. (1991), Schmeisser u. a. (1985)).

Viele Impulsverteilungen, und insbesondere solche der Doppelphotoemissionen, zeigen eine nahezu gaußförmige Intensitätsgewichtung, was vielleicht ein eindrucksvoller Beleg dafür ist, daß der Weg aus einer tieferen Kristallschicht bis zur Oberfläche dann am ehesten überwunden wird, wenn er auch am kürzesten, also möglichst senkrecht zu dieser ist – gepaart mit der Wahrscheinlichkeit, die Oberflächenbarriere auch überwinden zu müssen. Am Beispiel des Schwerpunktimpulses ist in

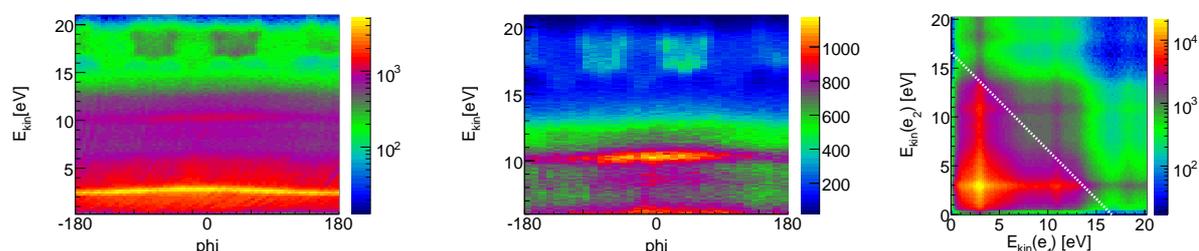


Abb. 5.18: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV, 6.5 V Absaugspannung und 5.6 Gauß Magnetfeld. Links sind alle Einfachphotoemissionen mit Emissionswinkeln $\theta \leq 40^\circ$ in Abhängigkeit des ϕ -Winkels logarithmisch dargestellt; in der Mitte ist ein Ausschnitt des linken Bilds linear skaliert dargestellt; rechts ist aus allen Einfachphotoemissionen das durch Faltung berechnete Energiekorrelationspektrum gezeigt (Event-mixing).

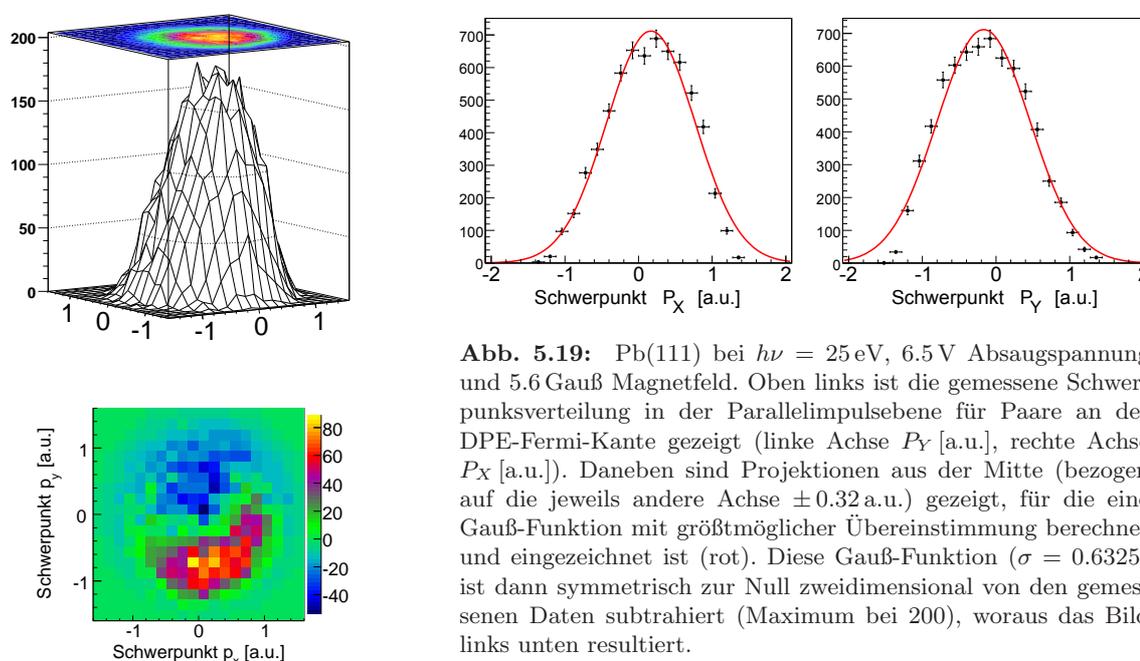


Abb. 5.19: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV, 6.5 V Absaugspannung und 5.6 Gauß Magnetfeld. Oben links ist die gemessene Schwerpunktsverteilung in der Parallelimpulsebene für Paare an der DPE-Fermi-Kante gezeigt (linke Achse P_Y [a.u.], rechte Achse P_X [a.u.]). Daneben sind Projektionen aus der Mitte (bezogen auf die jeweils andere Achse ± 0.32 a.u.) gezeigt, für die eine Gauß-Funktion mit größtmöglicher Übereinstimmung berechnet und eingezeichnet ist (rot). Diese Gauß-Funktion ($\sigma = 0.6325$) ist dann symmetrisch zur Null zweidimensional von den gemessenen Daten subtrahiert (Maximum bei 200), woraus das Bild links unten resultiert.

Abbildung 5.19 zuerst (oben links) dieser als dreidimensionale Verteilung berechnet, wobei die Intensität zum einen durch die Ordinate ausgedrückt wird, und zum anderen auch mit der üblichen Farbskalierung als Projektion auf die oberste Diagrammebene wiedergespiegelt ist. In den beiden nebenstehenden Diagrammen ist jeweils eine 0.64 a.u. dicke Impulsscheibe aus der Schwerpunktsverteilung herausgeschnitten, zuerst um die Stelle Null der linken Achse (Y), dann um die Stelle Null der rechten Achse (X), und separat durch die mit statistischen Fehlerbalken bestückten Meßpunkte abgebildet, an diese dann eine Gauß-Kurve angepaßt ist. Abgesehen von den steiler abfallenden Pulsflanken bei großen Impulsen, letztlich durch die Energieerhaltung bedingt, ist eine Ähnlichkeit durchaus gegeben. Diese verwendend ist im Bild unten das Differenzspektrum gezeigt, wenn aus den ursprünglichen Daten symmetrisch zur Null eine zweidimensionale Gaußfunktion mit gleicher Breite und Höhe subtrahiert wird. Bei der Interpretation des Differenzspektrums sollte mit großem Bedacht vorgegangen werden, denn das Verfahren birgt eine hohe Sensitivität und die unsymmetrische Verteilung kann nicht ohne weiteres auf die Wirkung des Polarisationsvektors zurückgeführt

werden. Wird der Detektormittelpunkt als Parameter zur Impulsberechnung um 2.2 mm nach unten verschoben, so wandert das Intensitätsmaximum des neu berechneten Differenzspektrums (mit anderer Breite) nach links oben, wobei es sich außerdem verschmälert, während das Minimum weiter in die Mitte rückt (ähnlich dem Bild einer entfernten Galaxie, die sich gegenüber einem auf der Sichtlinie befindlichen, massereichen Objekt verschiebt, und welches dabei durch die Gravitationslinse verzerrt wird). Die Verschiebung des Detektormittelpunktes ist insofern nicht ganz von der Hand zu weisen, als daß dieser für große Flugzeiten tatsächlich zutreffender ist, was sich am Knotenpunkt der Gyrationbewegung ablesen läßt. Durch die Verschiebung wird daher auch die Kernzustandsemissionslinie (bei relativ niedriger Energie) schärfer reproduziert, gleichzeitig jedoch auch eine höhere Unschärfe für schnelle Elektronen eingehandelt. Die Korrektur für ein leicht schiefstehendes Magnetfeld konnte keine zufriedenstellende Gesamtlösung liefern, so daß die Verwendung einer Simulationstabelle an dieser Stelle notwendig erscheint, wenn genauere Ergebnisse erforderlich würden. Der unter 20° auf die Probenoberfläche abgebildete Fokus weist bereits unter optimaler Strahlführung eine Ausdehnung von mindestens 1.2 mm auf.

Frühere Untersuchungen von M. Hattass an Cu(111) zeigten mit einem ähnlichen Aufbau⁵ bei 45° Einfallswinkel der anregenden Synchrotronstrahlung bei 40 eV einen schwach sichtbaren Effekt des Polarisationsvektors in der Schwerpunktkoordinate bezüglich der Parallelimpulsebene, welcher sich bei 60 eV Anregungsenergie schon wesentlich verdeutlichte.⁶ Unter Berücksichtigung der niedrigeren Anregungsenergien bei den hier durchgeführten Experimenten und des flacheren Einfallswinkels, stehen die Ergebnisse miteinander im Einklang. Auch Experimente von Munoz-Navia⁷ an einer W(001)-Oberfläche zeigen bei 25 eV Anregungsenergie ähnliche Spektren, wobei dort außerdem noch der Unterschied zu Anregungen mit Elektronen (e,2e) untersucht worden ist. Der Konsens dieser Experimente und theoretischen Betrachtungen⁸ ist unter anderem der, daß bei senkrechtem Lichteinfall eine ungleiche Energieaufteilung wahrscheinlich ist und andersrum bei flach einfallendem Licht und fast senkrecht stehendem Polarisationsvektor eine gleiche Energieaufteilung zu beobachten ist (vgl. Abb. 1.27). In der Ebene senkrecht zur Dipolachse des Polarisationsvektors ist keine *echte* DPE-Intensität zu beobachten, sondern nur aus Streuprozessen hervorgegangene (internal e,2e), und daher ist in den hier erzielten Ergebnissen in der Parallelimpulsebene keine besondere Struktur zu erkennen. Da die senkrechte Impulskomponente keine Erhaltungsgröße darstellt, verschwindet bei der Versuchsanordnung mit flach einfallendem Licht die echte DPE-Korrelation in den kinetischen Energien.

⁵beschrieben in Hattass u. a. (2004)

⁶Hattass u. a. (2008)

⁷Munoz-Navia u. a. (2009)

⁸Berakdar (1999) und Berakdar (1998)

5.3 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈

Bei den Ergebnissen vieler gemessener Hochtemperatursupraleiter brauchen nur die von der größten verwendeten Probe gezeigt werden, da alle anderen noch weniger Signaturen zeigen. Beginnend mit der höchsten Anregungsenergie von 40 eV werden in der Abbildung 5.20 die gemessenen Energieverteilungskurven winkelintegriert gezeigt (Bild rechts). Da sich der Verlauf beider auf eine Ordinate bezogenen Kurven voneinander unterscheidet, sollten die beiden Elektronen von emittierten Paaren nicht als unabhängig betrachtet werden, wie hier geschehen (vgl. Abb. 5.3). In der Verteilungsform der Einfachphotoemissionen zu erkennen sind weit unter dem Sekundärelektronenmaximum drei breite Intensitätsabstufungen, welche den Emissionen angeregter Kernzustände entsprechen (siehe Bildbeschriftung), bzw. der Valenzbandemission ($E_{kin} \approx 30$ eV) zugeordnet werden kann. Die Kernzustandsemissionen bestehen jeweils aus zwei nicht aufgelösten Maxima (vgl. Abb. 4.27 für Pb und 4.51 für Bi). Im linken Bild ist ein Datenausschnitt in den ursprünglicheren Variablen (Flugzeit und Ort) ausgedrückt, wobei auch hier die drei Intensitätsabstufungen gut erkennbar sind und darüberhinaus die Linienaufspaltung der Bi-5*d*-Kernzustände am oberen Bildrand schwach nachvollziehbar ist (vgl. Abb. 4.40).

Bei der Betrachtung des Korrelationsspektrums bezüglich den kinetischen Energien der gemessenen Elektronen in der gewohnten farbigen Darstellungsform in Abbildung 5.21, Bild 2 mit logarithmischer Intensitätsskala (über 5 Größenordnungen), sind die schwachen Stufen der Kernzustandsemissionen (vgl. Abb. 5.20 rechts, DPE-Kurve) aufgrund des begrenzten Kontrastverhältnisses nicht erkennbar. Alternativ zu einer Farbskala, die weitere sich abgrenzende Farbbereiche beinhaltet, ist ganz links das Korrelationsspektrum als Gouraud-schattierte Oberfläche dargestellt, wobei die Blickrichtung von hohen Energien, über die DPE-Fermi-Kante hinweg, die ansteigende Flanke hinauf bis zu dem Sekundärelektronenmaximum ganz hinten gewählt ist. Dabei treten deutlich die Kernemissionen und die Korrelationen zwischen Photoelektronen und Auger-Elektronen als achsenparallele Intensitätsschwellen mit entsprechend erhöhtem Kreuzungsbereich hervor. Zum Vergleich

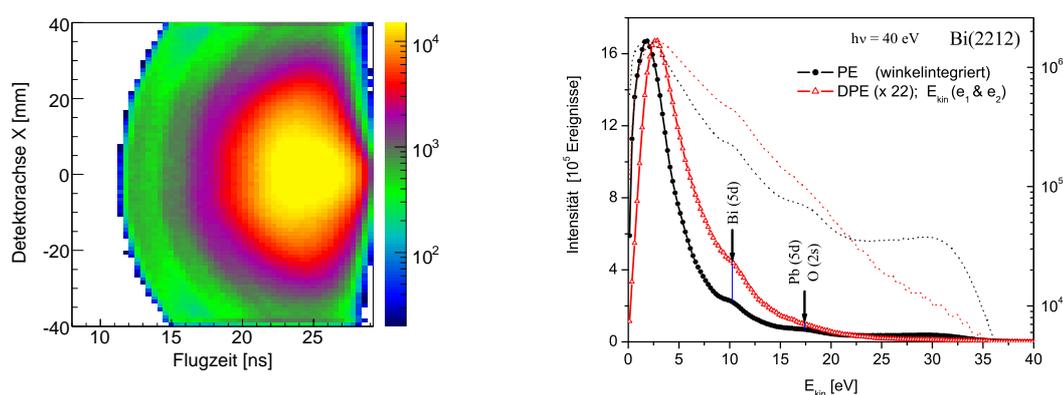


Abb. 5.20: Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 40$ eV und 20 kHz Aufnahmezeit. Links ist für einen Streifen von $Y = \pm 2.5$ mm die Flugzeit aller Einfachphotoemissionen in Abhängigkeit vom Auftreffort auf der X-Achse dargestellt. Rechts sind die komplett winkelintegrierten Spektren der Einfachphotoemission (schwarz, Kreise) und Doppelphotoemission (rot, Dreiecke) gezeigt, wobei die linke Ordinate linear skaliert ist und die rechte logarithmisch – für diese gelten die unterbrochenen Linien: schwarz (PE) und rot (DPE).

ist im dritten Bild noch die Faltung aus der Einelektronenphotoemission berechnet, sowie im Bild ganz rechts der Unterschied der beiden vorigen Spektren durch die Vorschrift $(a - b)/(a + b)$ eintragsweise berechnet (auf die Gesamtintegrale normiert).

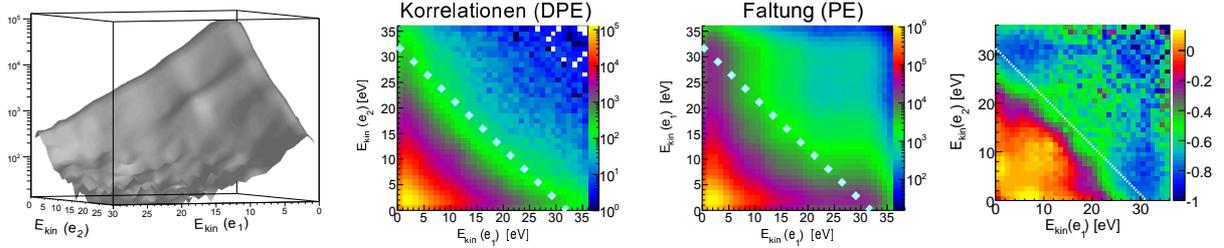


Abb. 5.21: Energiekorrelation für Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 40$ eV und 11 kHz Aufnahmezeit. Von links nach rechts: als Gouraud-schattierte Oberfläche mit logarithmischer Intensitätsskala (vertikal) und den kinetischen Energien beider Elektronen (horizontale Achsen, Bild 1); in der gewohnten Darstellungsform (Bild 2); simuliertes Energiekorrelationspektrum, wenn beide Elektronen als unabhängige Einfachphotoemissionen betrachtet würden (Bild 3); Unterschied zwischen den Bildern 2 und 3, ausgedrückt durch die eintragsweise (bin-wise) Berechnung von $(a-b)/(a+b)$, normiert auf die Integrale (Bild 4).

Dieselbe Probe zeigt bei niedrigerer Anregungsenergie (21.22 eV) innerhalb des Auflösungsvermögens der Meßapparatur keine besonderen Strukturen, sondern lediglich eine hohe DPE-Emissionsrate, die auf Elektron-Elektron-Streuung zurückzuführen ist. Zusätzlich ist ein hoher Untergrund oberhalb der DPE-Fermi-Kante sichtbar, welcher sich in unbekannter Weise über den gesamten energetisch erlaubten Bereich erstreckt. Ursachen, die zum Anstieg des Untergrunds beitragen:

1. PE-PE-Beitrag der Grundanregung. Bei einer Ereignisrate von 1600 Hz und einer Wiederholungsrate von 1.25 MHz beträgt bei rein statistischer Verteilung die Wahrscheinlichkeit, daß zufällig zwei PE-Ereignisse gleichzeitig stattfinden $1.64 \cdot 10^{-6}$ bzw. als Rate pro Sekunde ausgedrückt 2 Hz und absolut über die Meßdauer (12120 Sekunden) 25 000 Ereignisse (das Ergebnis ist unabhängig von der Detektionseffizienz). In Bild 5.22,(6) ist der nach $PE * 1.6/1250$ kHz errechnete Untergrund gezeigt (Faktor 1/780, schwarz)⁹.
2. PE-PE-Beitrag von höher harmonischen Strahlungsanteilen (anteilig im Punkt 1 enthalten, z. T. energetisch getrennt).
3. DPE-Beitrag von höher harmonischen Strahlungsanteilen. Abbildung 5.4 verdeutlicht, daß bei Anregungsenergien unterhalb von 30 eV (zumindest gilt dieser Wert für die Silberproben) der DPE-Beitrag des nächsthöheren harmonischen Strahlungsanteils (doppelte Anregungsenergie) im Verhältnis zu dem Untergrund bzgl. der Einfachphotoemissionen stärker anwächst. Ist im vorliegenden Fall der Untergrund bei den Einfachphotoemissionen etwa 2%, so läge jener der DPE-Beiträge bei etwa 7% und absolut von insgesamt 173 000 registrierten Paaremmissionen bei etwa 12 000 Ereignissen (DPE/PE bei $h\nu = 40$ eV = 5.3%; DPE/PE bei $h\nu = 21.22$ eV = 1.5 %).
4. PE-Streuelekttronen aus dem Analysator. Elektronen können sich bereits im Analysator vervielfachen (siehe Abschnitte 4.1.3 und 5.1.1) und dadurch scheinbar gültige DPE-Ereignisse verursachen (Anteil vielleicht 5 %).

⁹Beim Event-mixing haben die PE_{mix} -Verteilungen die gleiche Statistik wie die PE-Verteilungen.

5. PE-Rekonstruktionsfehler (abhängig von diversen Parametern und Algorithmen, vgl. Abb. 5.15. Anteil bei entsprechend risikoarmer Analyse kleiner 1 %).
6. PE-Dunkelrate. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Dunkelratenereignis in den gültigen Flugzeitbereich fällt, beträgt $14 \text{ ns}/800 \text{ ns} = 0.0175$; daß dabei gleichzeitig ein gültiges Einfachphotoemissionsereignis stattfand: etwa $1.5 \text{ kHz}/1.25 \text{ MHz} = 0.0012$, was zusammen $2.1 \cdot 10^{-5}$ ergibt. Bei 30 Hz und 12 120 Sekunden Meßzeit sind das gerade mal 8 Ereignisse, womit dieser Beitrag vernachlässigbar ist.

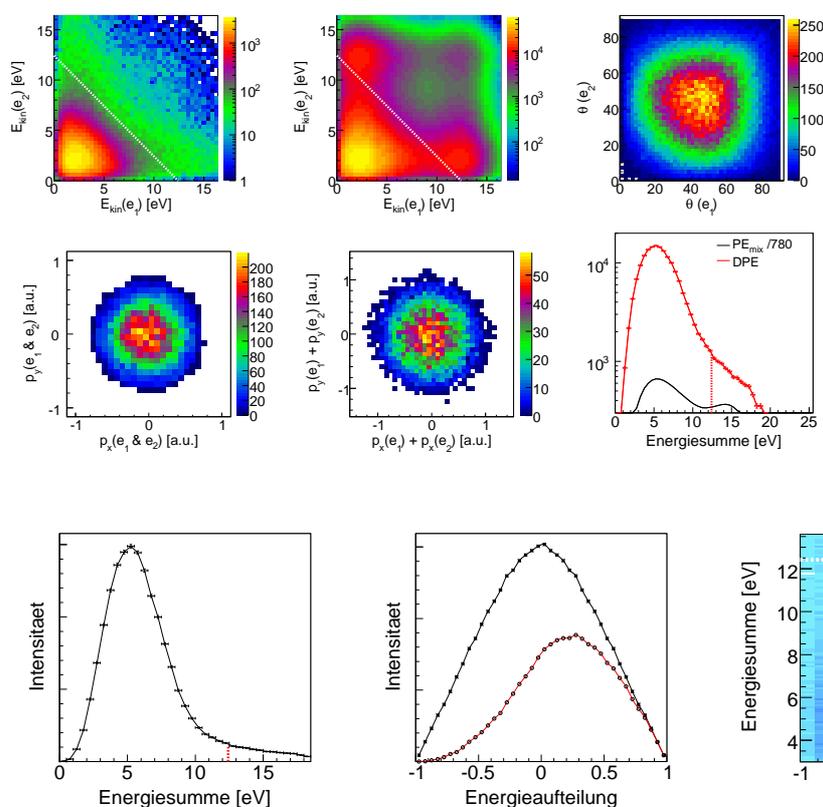


Abb. 5.22: DPE von Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ und einer Aufnahmezeit von 1.6 kHz .

- (1) Energiekorrelationsspektrum
- (2) simuliertes Energiekorrelationsspektrum (PE-Faltung)
- (3) θ -Emissionswinkelkorrelation
- (4) Parallelimpulse an der DPE-Fermi-Kante für unabhängige Elektronen
- (5) Schwerpunktimpuls an der DPE-Fermi-Kante
- (6) DPE-Energiesumme und PE_{mix} -Energiesumme (Event-mixing).

Abb. 5.23: Bi-2212 bei $h\nu = 21.22 \text{ eV}$, 35 V Absaugspannung. Links sind jeweils die kinetischen Energien beider Elektronen aller Paare addiert $E_{sum} = E_{kin}(e_1) + E_{kin}(e_2)$; in der Mitte ist die Energieaufteilung $E_{share} = (E_{kin}(e_1) - E_{kin}(e_2))/E_{sum}$ berechnet (rot) und symmetrisiert (schwarz); rechts sind die beiden Größen gegeneinander aufgetragen.

Um wahrheitsgemäßere Paarverteilungsfunktionen zu erhalten, könnte versucht werden, durch eine Messung bei der doppelten Anregungsenergie bessere Kenntnisse über die DPE-Untergrundverteilung zu gewinnen, um diese dann von allen Spektren der normalen Anregungsenergie anteilig subtrahieren zu können, wobei diese Prozedur für jedes Spektrum neu durchgeführt werden muß, da die Subtraktionsanteile über den Datenraum variabel sind und jeweils immer nur Intensitäten verglichen und korrigiert werden können – einzelne Ereignisse sind nicht dem Untergrund oder echten Paaremissionen zuordenbar und können daher nicht in der Ereignisliste sortiert werden. Hinzu kommen die anderen Untergrundsbeiträge, welche ebenfalls in der richtigen spektrumsabhängigen Höhe subtrahiert werden können. Wenn allerdings in der Hauptsache das Ziel ist, zwischen Messungen

bei verschiedenen Probertemperaturen zu vergleichen, so können die beliebig komplex betrachtbaren einzelnen Abhängigkeiten außer acht gelassen werden, da sie sich in der Betrachtung des Unterschiedes wieder gegenseitig aufheben. Problematisch wird ein hoher Untergrund dann, wenn dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis so klein wird, daß im Rahmen der zur Verfügung stehenden Meßzeit es nicht möglich sein wird, die statistische Oberhand zu gewinnen. Darüber hinaus ändern sich die experimentellen Bedingungen kontinuierlich, da der Strahlstrom im Speicherring des Synchrotrons, und damit die Lichtausbeute auf der Probe stetig an Intensität verliert (exponentiell), so daß in Abständen (abhängig vom Strahlstrom z. B. 30 min) manuell die Strahlführung geändert werden muß, wenn die Ereignisrate auf bestenfalls 10 % stabil gehalten werden möchte. Zumindest am Synchrotron SRC änderte sich nach einer Neubefüllung des Speicherringes das DPE/PE-Verhältnis bei gleicher Ereignisrate um teilweise bis 10 %, und eine Korrelation auf dieser Skala des DPE/PE-Verhältnisses zum Strahlstrom im Speicherring konnte festgestellt werden. Ein Teil dieses Effekts ist sicherlich auf die sehr ausgeprägte und stetig fortlaufende Umverteilung von Elektronen aus der bestmöglichen single-bunch-Verteilung auf die weiteren 14 Nebenresonanzplätze des SRC-Speicherrings zurückzuführen (Abb. 2.23) – die Flugzeitverteilung kam aufgrund des vergleichsweise langen Spektrometers bei diesen Experimenten oft nahe der Umlaufzeit des Speicherrings (300 ns).

Dieselbe Probe ist ein Jahr später wieder untersucht worden, nachdem ein transferierbares Probenhaltersystem erfolgreich realisiert wurde, bei welchem ein Kupferkeil mittels einer Titanschraube und einem Gewinde aus Molybdän fest an den Kaltkopf kontaktiert werden kann. Über eine zweite Kammer und eine Schleuse war es erstmals möglich, während der zweiwöchigen Experimentierphase neue Proben bzw. neu präparierte Proben (nach Aufkleben des cleaving pins) von Atmosphäre bis in die Meßposition zu bringen. Jedoch stieg durch den Umbau bedingt die Basistemperatur bei optimalem He-Durchfluß, d. h. die minimal erreichbare Temperatur, von etwa 5 K auf 8.2 K, so daß mit dem Bleikristall nicht länger die supraleitende Phase erreichbar war. Während bei der zuerst gezeigten Messung die Temperatur der Bi-2212-Probe nur bei etwa 70 K lag (Sekundärkühlung über den Hitzeschild), konnte diese für die zum Vergleich gezeigte Messung, und wie bei allen noch früheren Messungen, kontrolliert und deutlich herabgesetzt werden.

Im Vergleich der kleinen Auswahl an Spektren zwischen der Anregungsenergie von 21.22 eV und 22 eV fällt auf, daß die Valenzbandemission bei der Einfachphotoemission (Event-mixing) etwas prägnanter ausfällt, was darauf hindeuten könnte, daß die Oberflächengüte oder Ausleuchtung in der späteren Messung schlechter ausgefallen ist. Aufgrund der zu Testzwecken auf 20 kHz erhöhten Meßrate zeigen die Spektren weiterhin einen stärkeren Untergrund, welcher sich beispielsweise dadurch zeigt, daß sich ähnlich dem gefalteten Simulationsspektrum mehr Ereignisse mit ungleicher Energieaufteilung finden lassen. Das Bild rechts aus Abb. 5.23 liefert ein gutes Beispiel für die Beobachtung von Streuelektroden, während zu diesen in der vergleichbaren Darstellung aus Abb. 5.25 dann noch zufällige Koinzidenzen sich beimischen und die Verteilungsfunktion verbreitern. Darüberhinaus lassen sich mit der relativ geringen Energieauflösung der aufgenommenen Daten keine besonderen Strukturen extrahieren.

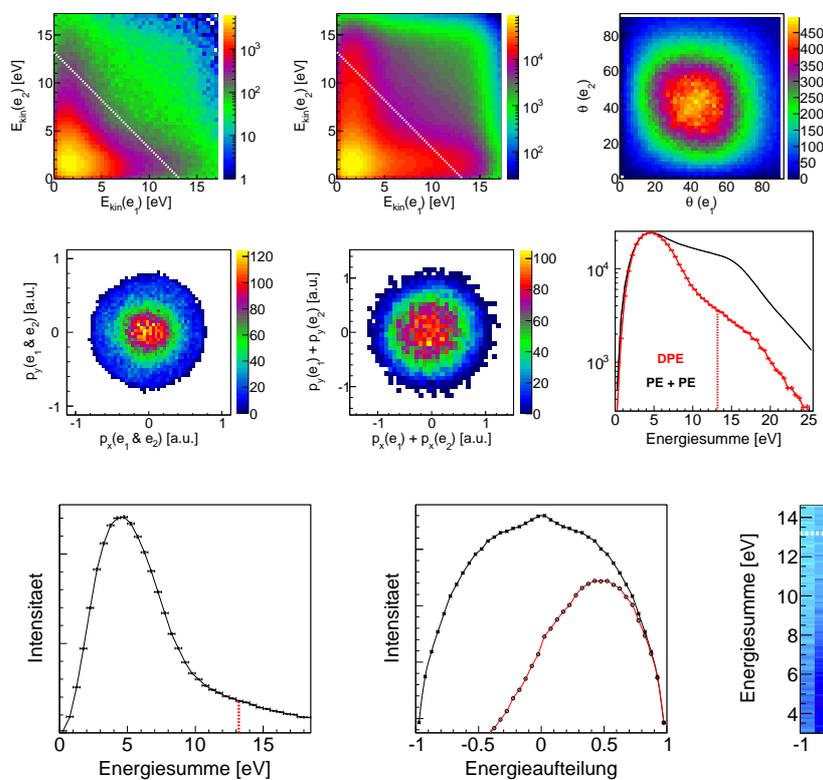


Abb. 5.24: DPE von Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 22$ eV und einer Aufnahme rate von 20 kHz.

- (1) Energiekorrelationsspektrum
- (2) simuliertes Energiekorrelationsspektrum (PE-Faltung)
- (3) θ -Emissionswinkelkorrelation
- (4) Parallelimpulse an der DPE-Fermi-Kante für unabhängige Elektronen
- (5) Schwerpunktimpuls an der DPE-Fermi-Kante
- (6) DPE-Energiesumme gegen die (PE+PE)-Energiesumme (Event-mixing)

Abb. 5.25: Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 22$ eV, 35 V Absaugspannung und 20 kHz Aufnahme rate. Links sind jeweils die kinetischen Energien beider Elektronen aller Paare addiert $E_{sum} = E_{kin}(e_1) + E_{kin}(e_2)$; in der Mitte ist die Energieaufteilung $E_{share} = (E_{kin}(e_1) - E_{kin}(e_2))/E_{sum}$ berechnet (rot) und symmetrisiert (schwarz); rechts sind die beiden Größen gegeneinander aufgetragen.

5.4 Ag (polykristallin)

Für die Silberprobe soll der interessante Übergangsbereich gezeigt werden, in dem sich die ersten echten DPE-Beiträge durch Elektron-Elektron-Streuungen zu den zufälligen Koinzidenzen gesellen. Bei einer Anregungsenergie von 15 eV ist in der Energiekorrelation (Abb. 5.26) sowohl eine Ähnlichkeit zu der simulierten Energiekorrelation durch Faltung des Einfachphotoemissionsspektrums zu erkennen, als auch ein für den Streuprozess typischer Verteilungsanteil unterhalb der DPE-Fermi-Kante. Durch die hohe Raumwinkelakzeptanz bezüglich der echten Paaremissionen, welche nur kinetische Energien bis etwa 6.6 eV erlaubt, zeigt die θ -Winkelkorrelation ein Maximum bei gleichen und relativ hohen Winkeln, welche durch die Brechung an der Oberfläche vergrößert wurden, wenn davon ausgegangen wird, daß die intrinsische Winkelsumme nach der Streuung bei 90° liegt. Die Parallelimpulse zeigen ihr gewöhnliches Verhalten, und aus den übrigen Spektren wird in jeweils anderer Weise der Mischzustand aus echten und falschen Koinzidenzen deutlich.

Dem gegenübergestellt sind Ergebnisse bei 25 eV Photonenenergie (Abb. 5.27), welche zu einem kleinen Beitrag wieder zufällige Koinzidenzen enthalten – beispielsweise sind diese in Bild 10 durch die schräg einlaufenden Streifen der PE-Valenzbandemissionen gut zu erkennen. Zusätzlich sind einige falsch rekonstruierte DPE-Ereignisse zu beobachten, die bei gleicher Energieaufteilung oder auf der Winkelhalbierenden in der obersten Bildreihe sichtbar sind. Die Emissionskante zwischen *s*-Band und *d*-Band in der PE-Verteilung spiegelt sich ebenso in der DPE-Verteilung wider, etwa

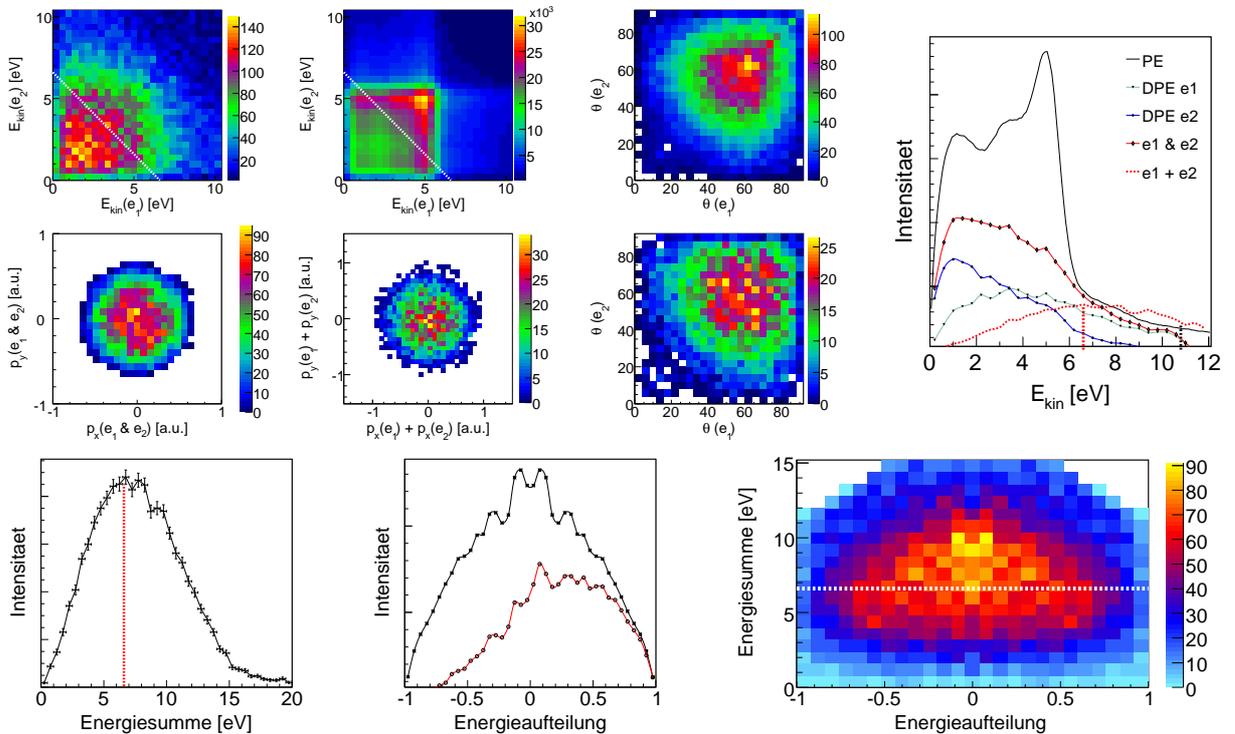


Abb. 5.26: Ag auf Si, $h\nu = 15$ eV. Oben links beginnend ist das Energiekorrelationsspektrum gezeigt (1), simulierte Energiekorrelation aus der Faltung des PE-Spektrums (2), θ -Korrelation für alle Paare (3); die zweite Reihe bezieht sich ausschließlich auf Paare von der DPE-Fermi-Kante: Parallelimpulse unkorreliert (4), korreliert durch die Schwerpunkt Betrachtung (5), θ -Korrelation (6); winkelintegrierte Energieverteilungskurven oben rechts (7); unterste Reihe, für alle Paare: Energiesumme (8), Energieaufteilung (9) und Abhängigkeit zwischen diesen Größen (10).

im Bild 10 an der tiefer einsetzenden, jedoch scharf und breit aufgestellten Intensitätskante.

Bei der Einfachphotoemission ist bei einer Anregungsenergie von 25 eV eine schwach ausgeprägte $5s+5p$ -Band-Emission zu beobachten und eine ungleich stärkere $4d$ -Band-Emission, welche bei 4 eV Bindungsenergie mit einer steilen Flanke beginnend einsetzt (siehe z. B. Abb. 4.12 oder Abb. 5.27-(7)). Im Vergleich zu den beobachteten Doppelphotoemissionsspektren bedeutet das folgendes: Die Anregung erfolgt nach wie vor mit großer Wahrscheinlichkeit über ein $4d$ -Elektron, die Emission aber bezieht die weniger stark gebundenen $5s+5p$ -Elektronen mit ein. In Abb. 5.27-(8) ist die berechnete $4d$ -Emissionsflanke bei $E_F(DPE) - 4\text{ eV}$ als schwarze unterbrochene Linie unterhalb der DPE-Fermi-Kante (rote Linie) eingezeichnet. Zusätzlich ist die berechnete Position der $4d$ -Emissionsflanke gezeigt, wenn beide emittierten Elektronen aus dem $4d$ -Band kämen (hintere Linie bei etwa 7 eV).

Hier zeigt sich eindeutig die unterschiedliche Natur der Doppelphotoemission gegenüber der einfachen Photoemission bei niedrigen Anregungsenergien am Beispiel der Elektron-Elektron-Streuung, denn unabhängig von der Anregung können die $5s+5p$ -Elektronen durch die zusätzliche Wechselwirkung verstärkt emittiert werden – für zusätzliche Potential-korrelierte Emissionen bei höheren Anregungsenergien sind Beispiele in Hattass u. a. (2008), Hattass (2004) und Schumann u. a. (2009) zu finden. Bei diesem Emissionsmechanismus erfolgt die Anregung über ein Elektron, welches anschließend in dem Streuprozess einen beliebigen Teil seiner kinetischen Energie auf das zweite Elek-

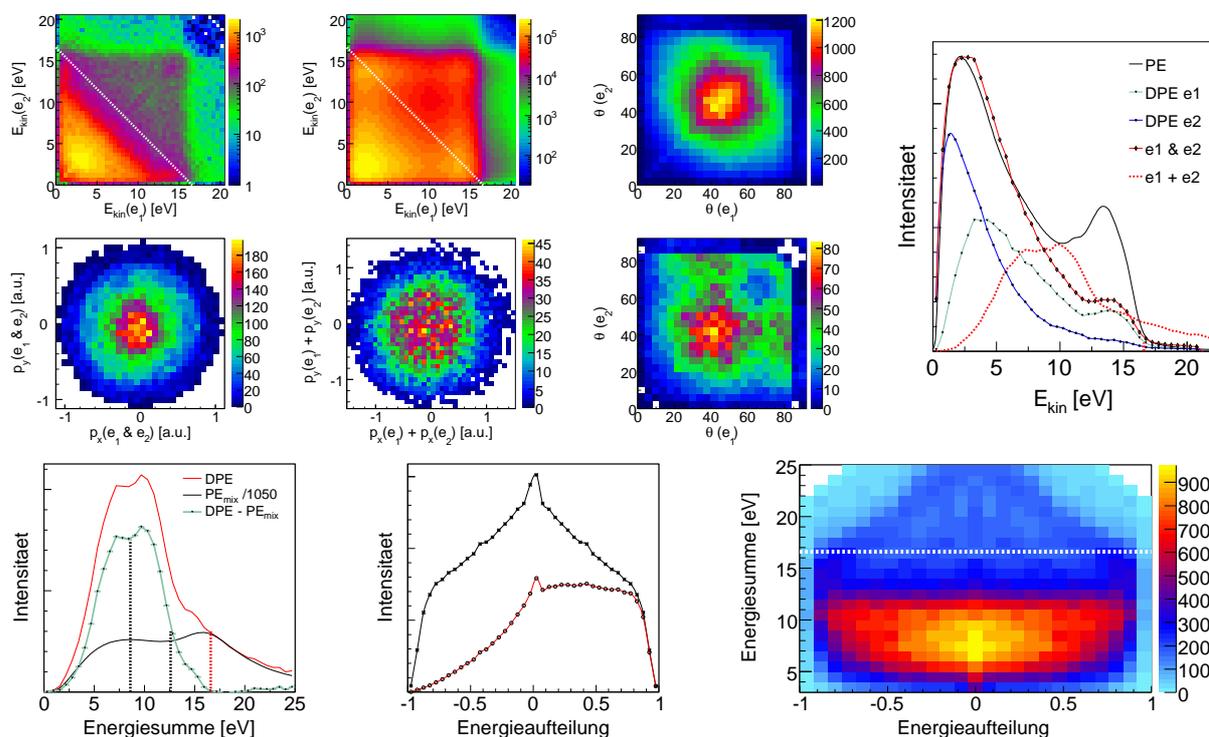


Abb. 5.27: Ag auf Si, $h\nu = 25\text{ eV}$, 4.5 V Absaugspannung (1 Gitter), 5.2 Gauß, 3 kHz Aufnahmezeit. Oben links beginnend ist das Energiekorrelationsspektrum gezeigt (1), simulierte Energiekorrelation aus der Faltung des PE-Spektrums (2), θ -Korrelation für alle Paare (3); die zweite Reihe bezieht sich ausschließlich auf Paare von der DPE-Fermi-Kante: Parallelimpulse unkorreliert (4), korreliert durch die Schwerpunkt Betrachtung (5), θ -Korrelation (6); winkelintegrierte Energieverteilungskurven oben rechts (7); unterste Reihe, für alle Paare: Energiesumme (8), Energieaufteilung (9) und Abhängigkeit zwischen diesen Größen (10).

tron übertragen kann (siehe Abb. 5.27-(10) Energieaufteilung bei verschiedener Energiesumme). Anschließend tritt jedes Elektron für sich genommen unter der geforderten Impulserhaltung mit dem Kristallgitter ins Vakuum (vgl. Kapitel 1.6.2), wobei idealerweise der ursprüngliche Impuls des angeregten $4d$ -Elektrons im Schwerpunkt erhalten bliebe. Ein ganz anderes Modell für die Emission von Cooper-Paaren basiert hingegen auf die Anregung von Quasiteilchen, wenn also beide Elektronen gleichzeitig mittels des Dipoloperators (Kapitel 1.5.2) angeregt und emittiert würden.

In der letzten Abbildung der Meßergebnisse von der Ag-Probe ist der durch Selbstfaltungen simulierte Untergrund, mit dem aus Abb. 5.27-(8) gefundenen Faktor, von zwei Beispielspektren subtrahiert. Weiterhin ist die Asymmetrie zwischen den zufälligen und gemessenen Paaremissionen berechnet (Abb. 5.28 rechts unten), bei welcher der bandartige Charakter der Streuprozesse zum Vorschein tritt.

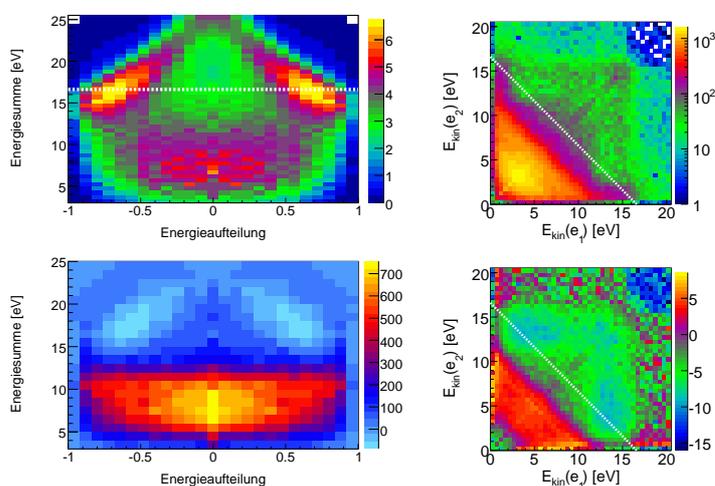


Abb. 5.28: Im ersten Bild (links oben) sind aus der Energieverteilung der einfachen Photoemission die dargestellten Größen berechnet worden; darunter ist dann die berechnete Verteilung von der gemessenen Abb. 5.27-(10) anteilig wie in Abb. 5.27-(8) subtrahiert. Gleiches gilt für das Energiekorrelationsspektrum (rechts oben) in Bezug auf Abb. 5.27-(1) und (2). Im letzte Bild (rechts unten) ist die Asymmetrie zwischen den Spektren Abb. 5.27-(1) und (2) dargestellt $(a - b)/(a + b)$.

Kapitel 6

Ergebnisse: Supraleitung

Grundlegende Idee und Methode bei den Versuchen, Cooper-Paar-Signaturen mit Hilfe der Doppelphotoemission zu messen, ist der einfache und direkte Vergleich diverser Spektren zwischen jeweils einer Messung oberhalb der Sprungtemperatur (T_C) und einer zweiten unterhalb dieser. Ohne dabei exakte Kenntnisse und Modelle über die inhaltliche Interpretation aller Spektren haben zu müssen, kann von einem reproduzierbaren Unterschied ausgehend andersherum das Verhalten dessen, oder seine Form Verständnis über die zugrundeliegenden Mechanismen vermitteln. Bezüglich der Photoemission sind aus dem Bereich der Supraleitung in erster Linie die Energielücke und das Quasi-Teilchen-Maximum bekannte Strukturen, welche bei einem Auflösungsvermögen unterhalb 10 meV in der Einfachphotoemission studiert werden können. Obgleich das Auflösungsvermögen bei den hier durchgeführten Versuchen um mindestens eine Größenordnung schlechter ausfällt, und daher keine intrinsische Signatur der supraleitenden Phase beobachtbar sein sollte, wird analog zu den vorangegangenen Kapiteln mit den Ergebnissen der Einfachphotoemission bei niedriger Anregungsenergie begonnen. Am Ende des Kapitels (Abschnitt 6.1) wird demonstriert, daß die supraleitende Phase auch tatsächlich während der Messungen erreicht worden ist. Dabei werden die inhomogenen Auswirkungen, bedingt durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt, auf die Trajektorien der gemessenen Elektronen im sonst weitestgehend homogenen Magnetfeld herangezogen, weshalb bei den eigentlichen Messungen immer auf den Einsatz eines Magnetfeldes auf Kosten des Auflösungsvermögens verzichtet worden ist. Dennoch soll hier zu Beginn eine Messung an der relativ großen Bleiprobe im homogenen Magnetfeld betrachtet werden, um neben den eigentlichen Anschauungen noch einmal die Empfindlichkeit gegenüber den unkontrollierbaren Magnetfeldverzerrungen verdeutlichen zu können.

Abbildung 6.1 zeigt links die winkelintegrierten Einfachphotoemissionsspektren von Pb(111) bei 9 eV Photonenenergie und den Temperaturen von 10 K (rot) und 5 K (blau), normiert auf die Gesamtintensität – aufgrund einer kürzeren Meßzeit sind die 5 K-Daten dazu mit dem Faktor 1.15 in alle folgenden Vergleichsspektren dieser Messung korrigiert. Beide Gitter liegen auf der gleichen Spannung von batteriegespeisten 1.45 V, wodurch sich der gültige Flugzeitbereich von 37 ns bis auf 142 ns erstreckt, in welchem sich Elektronen mit einer Gyrationperiode von 63.5 ns bewegen. Die dabei erzielte winkelintegrierte Auflösung an der Fermi-Kante beträgt 100 meV. Beide gemessenen Verteilungsformen unterscheiden sich nur wenig voneinander, weshalb im rechten Bild noch die Differenz aus beiden (schwarz) zusammen mit dem statistischen Fehler als Wurzel der jeweiligen Einträge aus beiden Verteilungen addiert (graue unterbrochene Linie) berechnet ist.

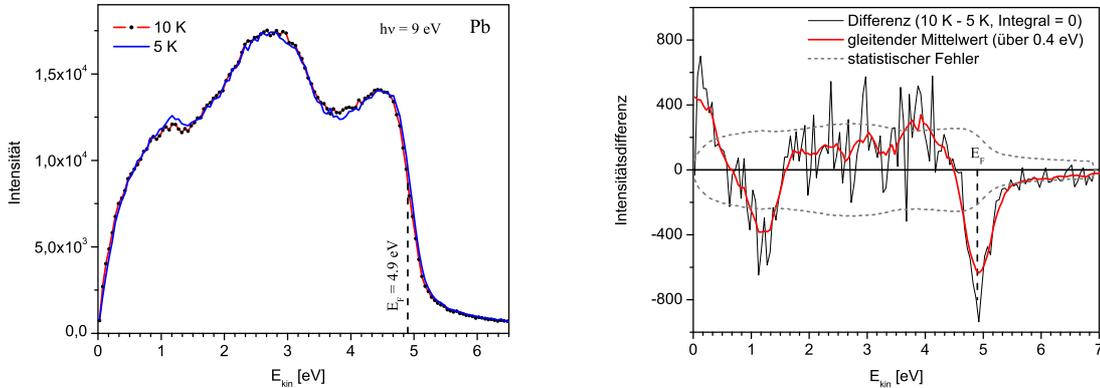


Abb. 6.1: Pb(111) bei $h\nu = 9\text{ eV}$, 1.45 V Absaugspannung und 5.6 Gauß. Links winkelintegrierte Spektren aller Einfachphotoemissionen bei 10 K (rot, oberhalb T_C) und bei 5 K (blau, unterhalb T_C), normiert auf die Gesamtintegrale. Rechts ist die Differenz der beiden Verteilungskurven links berechnet.

Durch diese Darstellungsform bekäme die supraleitende Energielücke als Signatur eine extrem scharfe (2 meV) positive Spitze an der Fermi-Kante, beziehungsweise eine scharfe Modulation um die Nullachse mit Berücksichtigung des Quasi-Teilchen-Maximums und der sich anschließenden Verarmungszone (peak-dip-hump, vgl. Chainani u. a. (2000)). Im Gegensatz dazu zeugen die hier gefundenen Differenzen nur indirekt von dem Übergang der Probe in die supraleitende Phase zwischen beiden Messungen – durch den erwähnten Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Aufgrund der komfortablen Probengröße (Scheibe von 1 cm Durchmesser) und des letztlich eher schwachen Magnetfeldes von 5.6 Gauß fallen die beobachteten Verzerrungserscheinungen dennoch relativ gering aus, was weiterhin die Betrachtung der Fermi-Fläche, d. h. die Parallelimpulse an der Fermi-Kante, welche eine Schnittfläche durch die Fermi-Fläche im dreidimensionalen Impulsraum darstellt, in den Bildern aus 6.2 verdeutlicht.

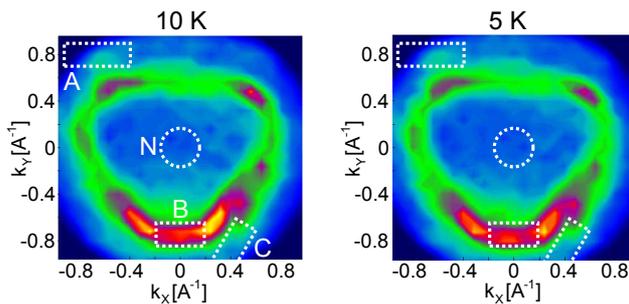


Abb. 6.2: Parallelimpulse an der Fermi-Kante ($E_B = 0.0 - 1.0\text{ eV}$) von Pb(111) bei $h\nu = 9\text{ eV}$, links im normal leitenden Zustand und rechts in der supraleitenden Phase, nicht aufeinander normiert. Für die markierten Bereiche A, B (Bandemission), C und N (normal emission) sind in Abb. 6.4 und 6.3 die Energieverteilungskurven gezeigt.

Der Vergleich von Energiespektren aus Emissionen entlang der Probennormale ($\theta \leq 7^\circ$) ist in den Diagrammen 6.3 gezeigt und weist beispielsweise nicht in den gebildeten Differenzen die markante Struktur an der Fermi-Kante auf (der Einschnitt bei 1.2 eV ist durch den Knotenpunkt der Gyrationbewegung bedingt). Die aus den Daten ermittelte Auflösung an der Fermi-Kante beträgt hier nur 50 meV und ist damit immer noch um einen Faktor 10 zu gering, um den direkten Nachweis der Supraleitung über das Anregungsspektrum der normalleitenden Elektronen bei der Einfachphotoemission erbringen zu können. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß im Gegensatz zu den hier durchgeführten Experimenten an einem Einkristall die Ergebnisse aus Chainani u. a. (2000) an

polykristallinem Blei gewonnen worden sind. Wird der gemessene Parallelimpulsraum weiter durch Herabsetzen der Photonenenergie reduziert, etwa um dadurch ein höheres Auflösungsvermögen zu erzielen (denkbar wäre eine Anregung mit Photonenenergien, die nur 10 meV über der Austrittsarbeit liegen), so könnte sich ein deutlicher Unterschied zwischen Pb(111) und einer polykristallinen Pb-Probe bemerkbar machen.

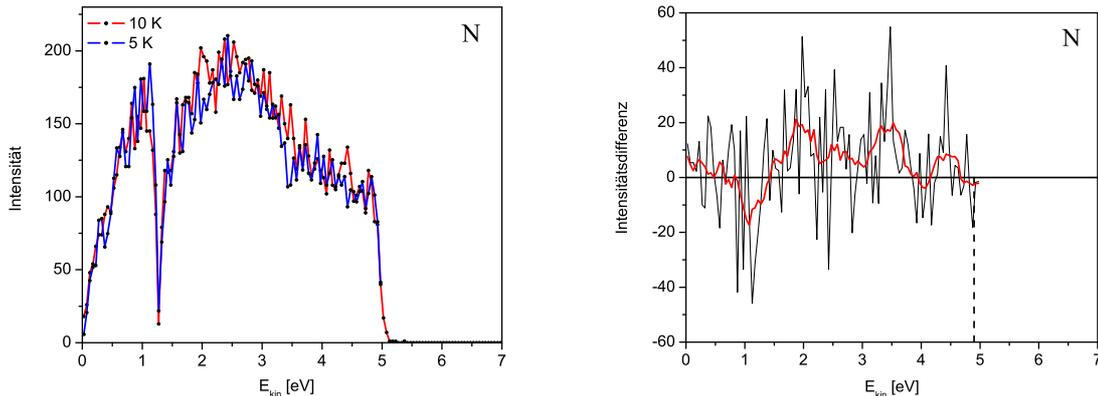


Abb. 6.3: Pb(111) bei $h\nu = 9\text{ eV}$, 1.45 V Absaugspannung und 5.6 Gauß. Links winkelintegrierte Spektren aller Einfachphotoemissionen bei 10 K (rot, oberhalb T_C) und bei 5 K (blau, unterhalb T_C), normiert auf die Gesamtintegrale. Rechts ist die Differenz der beiden Verteilungskurven links berechnet.

Auch der Vergleich von Energieverteilungskurven aus weiteren Parallelimpulsbereichen (A, B und C aus Abb. 6.2) läßt in den Bildern aus 6.4 kein striktes Verschiebungsmuster, verursacht durch die magnetische Inhomogenität an der supraleitenden Probe, erkennen. Verkomplizierend wirkt darin eine stark ortsinhomogene Detektoreffizienz, beispielsweise durch mehrere lochartige Bereiche, in denen die MCP-Oberfläche praktisch blind für Teilchennachweise ist (siehe Abb. 3.3). Ehedem leichte Trajektorienverschiebungen können dann zu lokalen Intensitätsverlusten führen, welche dann in wiederum komplizierter Weise in die Impuls- und Energieberechnung einfließen.

In diesem Beispiel sind keine echten Doppelphotoemissionen vertreten (siehe Abschnitt 5.1), trotzdem soll noch zur Kontrolle die Energiesumme aller nachgewiesenen Paaremissionen beispielhaft für die dann als korreliert betrachteten Elektronen, die eigentlich unabhängig voneinander sind ($2\gamma 2e$), berechnet werden – bislang war lediglich die Energiekorrelation in Abb. 5.9, allerdings nicht temperaturabhängig, gezeigt. Normiert aufeinander (Faktor 1.15, durch die unterschiedlich lange Meßzeit – siehe oben) sind bei der 5 K-Messung 1030 ± 35 und bei der 10 K-Messung 1200 ± 35 Paaremissionen detektiert worden, womit in der supraleitenden Phase bei dieser Messung etwa 10 % weniger zufällige Koinzidenzen auftreten, die wie bereits erläutert fast vollständig die DPE-Energieerhaltung verletzen. In Abbildung 6.5 ist für den gesamten Datensatz, aufgeteilt in 24 Dateien zu je 100 MB, die Anzahl der Paaremissionen und der normalen Photoemissionen pro Datei gezeigt, wobei insgesamt etwa 130 000 Ereignisse in jeder Datei enthalten sind, von denen dann nur etwa 95 000 als PE-Ereignisse im mittleren Bild auftauchen. Die Dunkelrate erzeugt nur ungefähr 1 500 Ereignisse pro Datei, so daß ein großer Restanteil auf unkontrollierte Streuungen im Analysator entfällt (und andere Mehrfachereignisse dreifach-, vierfach-Ereignisse). Fremd störungseinwirkungen können ebenfalls vereinzelt große Pulse induzieren (Spannungsschwankungen, kleinere Kurzschlüsse, Entladungen, Wackelkontakte, ...), welche dann zwar sofort bei der

Datenanalyse herausgefiltert werden, jedoch primär Speicherplatz belegt haben. Wenn demnach der laufende Detektor auch ohne Photonenfluß stetig eine mehr oder minder konstante Rate mißt, vielleicht mit zum Teil größeren Abweichungen, wird sich auch ein sinkender Photonenfluß bemerkbar machen, was das mittlere Bild widerzuspiegeln scheint. Während der gesamten Meßdauer (10 K und 5 K) von insgesamt 25 Minuten, zwei Stunden nach einer Neubefüllung des Speicherrings, nimmt der Strahlstrom kontinuierlich ab, wobei während dieser Messung die Ereignisrate durch Öffnen der Strahlrohrschlitze nicht nachgeregelt worden ist.

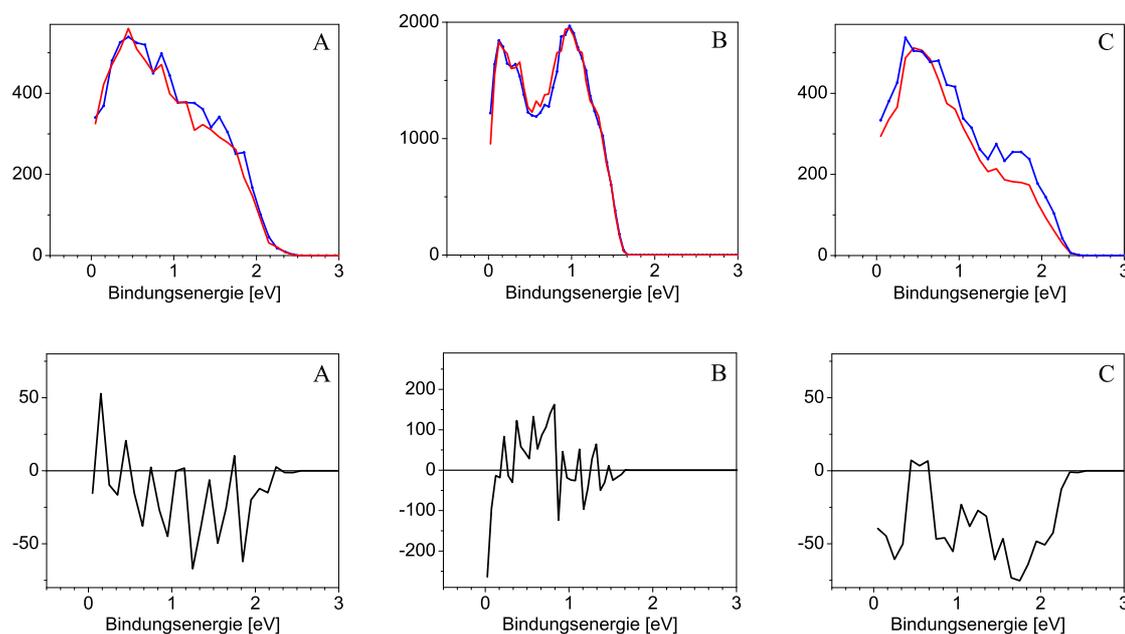


Abb. 6.4: PE-Energieverteilungskurven von Pb bei $h\nu = 9\text{ eV}$ bezogen auf die Bindungsenergie. Bereiche A, B und C sind in Abb. 6.2 definiert. Konsistent zu den bisherigen Darstellungen erscheinen die Kurven der Messung im supraleitenden Zustand in blau, während die oberhalb der Sprungtemperatur rot dargestellt sind. Je nach Wahl der Parallelimpulse bleibt mehr oder weniger Restimpuls für die Bindungsenergie übrig, weshalb die Verteilungsfunktionen an verschiedenen Stellen enden. In der unteren Reihe sind die jeweiligen Differenzen zwischen den beiden Kurven in den darüberstehenden Diagrammen berechnet (10 K – 5 K).

Die Variation des DPE/PE-Verhältnisses ist in erster Linie durch den Verlauf der DPE-Rate bestimmt und möglich wäre, daß der erste Ausreißer durch das Einstellen der Ereignisrate verursacht ist, was im Normalfall vor dem Beginn einer Messung durchgeführt wird, jedoch zuweilen auch mit kleineren Überschneidungen einhergegangen ist. Wie bereits beschrieben, ist während einer längeren Messung der Strahlstrom mehrmals eingestellt worden, ohne dabei die Messung anzuhalten. Trotz feiner Justagemöglichkeit über Mikrometerschrauben an den Austrittsspalten des Strahlrohrs reagiert die Ereignisrate beim Schneiden des Strahlstroms sehr sensibel. Kommt es zu einer Verkantung des schlittengelagerten symmetrischen Spaltmechanismus, so muß der leichte Einsatz eines Gummihammers diese wieder lösen, wodurch bei ungeübten Experimentatoren starke Raten-schwankungen, auch über längere Zeiträume hinweg, beobachtbar sind. Nach einer Neubefüllung des Speicherrings hat es sogar den Anschein, daß Temperaturschwankungen, durch den fehlenden und dann wieder einsetzenden Photonenstrom (evtl. am Eintrittsspalt), ebenfalls zu größeren Schwankungen am Experiment führen können, da dieses, durch die ausgesprochen niedrigen Pho-

tonenflüsse auf die Probe, hochempfindlich gegenüber minimalen Veränderungen reagiert, während andere typische Photoemissionsexperimente dem vollkommen unbeeinflusst gegenüberstehen. Eine wirkliche Abhilfe ist dann geschaffen, wenn in der nächsten Generation von Synchrotronanlagen eine kontinuierliche Ringbefüllung (Top-Off Injection) umgesetzt ist.

Die Verteilungskurven der berechneten Energiesummen sind in Abbildung 6.6 links für den nomalleitenden Zustand (rot) und rechts für den supraleitenden Zustand (blau) gezeigt und weisen innerhalb des statistischen Fehlers bezüglich ihres Verlaufs keine besonderen Abweichungen voneinander auf.

Die eigentliche Meßreihe ist bei einer Photonenenergie von 25 eV und ohne magnetische Feldkomponente durchgeführt worden. Abbildung 6.7 zeigt im Vergleich links den Unterschied zwischen winkelintegrierten Einfachphotoemissionen als Energieverteilungskurve (schwarz) und winkelintegrierten Paaremissionen (rot), normiert auf das Intensitätsmaximum ($5d_{5/2}$ -Emissionslinie), wobei hier zunächst beide Elektronen als unkorreliert behandelt werden, indem immer die kinetischen Energien beider Partnerelektronen eines Paares unabhängig voneinander in das Spektrum eingetragen sind. Obschon sich die beiden Kurven im niedrigen Energiebereich nach der Normierung wenig voneinander unterscheiden, zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu höheren kinetischen Energien, da es sich in dieser Messung hauptsächlich um echte Koinzidenzen handelt. Der Vergleich zwischen den Energieverteilungskurven aller einfachphotoemittierten Elektronen entweder oberhalb oder unterhalb der Sprungtemperatur zeigt im rechten Bild nur kleine Veränderungen. Diese sind zum Teil auf vakuumbedingte Oberflächenqualitätsunterschiede, unterschiedliche Strahleigenschaften, abweichende Meßpositionen und Winkel der Probe, Änderungen der Detektoreffizienz (Abnutzungserscheinungen der MCP), Kalibrationseffekte und anderes zurückzuführen.

Bereits die Einfachphotoemission liefert im bisherigen Rahmen der Analyse keine streng reproduzierbaren Ergebnisse, unabhängig davon, ob die winkelintegrierten Differenzspektren von Messungen bei verschiedenen Temperaturen oder bei gleichen Temperaturen aus unterschiedlichen Meßtagen betrachtet werden. Zwar sehen diese auf den ersten Blick fast gleich aus, aufgrund der hohen Statistik zeigt die Differenz aber große Abweichungen weit jenseits der statistischen Fehlergrenzen, wie es die beiden Diagramme aus der Abbildung 6.8 verdeutlichen.

Bei der Suche nach signifikanten Unterschieden in der Doppelphotoemission von Blei oder von Hochtemperatursupraleitern im Vergleich zwischen den beiden Meßtemperaturen oberhalb und un-

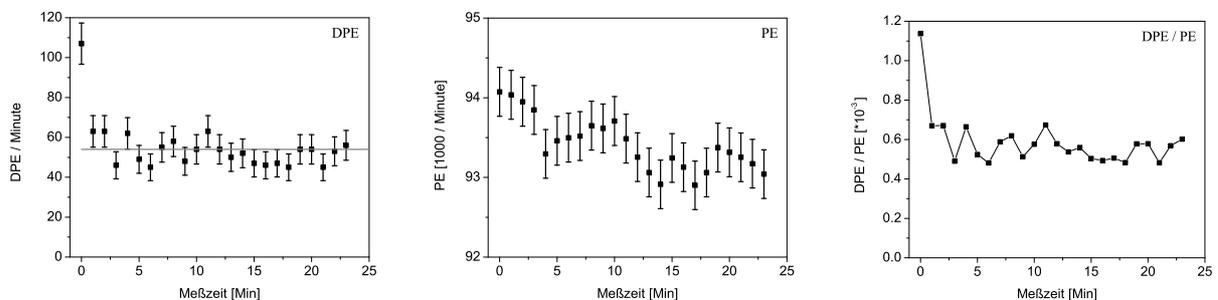


Abb. 6.5: Statistik für jede 100 MB-Meßdatendatei (Datenrate fast exakt 100 MB/min). Links ist die jeweilige Anzahl an Paaremissionen pro Datei aufgetragen; in der Mitte die entsprechende Anzahl an Einfachemissionen im gültigen Flugzeitbereich; rechts das daraus resultierende Verhältnis. Das Unterschreiten der Sprungtemperatur ist in der Mitte der Messung (in der zwölften Minute) erfolgt und beanspruchte nur wenige Sekunden.

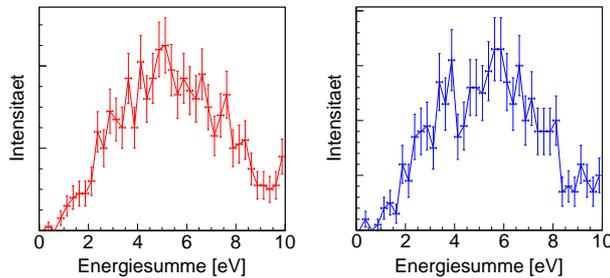


Abb. 6.6: Gezeigt sind die DPE-Spektren der Energiesumme für Temperaturen oberhalb (rot, links) und unterhalb (blau, rechts) der Sprungtemperatur, auch wenn diese auf zufällige Koinzidenzen zurückzuführen sind (vgl. 5.3, max. Energiesumme = 0.8 eV).

terhalb der jeweiligen Sprungtemperatur, sind unzählige Spektren entstanden, deren Darstellung den Umfang dieser Arbeit noch vervielfachen würde. Es konnte bei keinem dieser noch so komplexen Datenschnitte innerhalb der Auflösung und gemessenen Statistik irgendeine reproduzierbare, der Supraleitung zuordenbare Struktur entdeckt werden, so daß an dieser Stelle nur beispielhaft ein kleiner Einblick gegeben wird.

Zuerst sind die beiden Energiekorrelationsspektren für alle Paaremissionen in Abbildung 6.9 gezeigt: links normalleitend bei 10 K aus zwei unterschiedlichen Meßtagen aufaddiert und rechts daneben (Mitte) für Messungen von drei verschiedenen Tagen in der supraleitenden Phase bei 5 K Probertemperatur. Da auf den ersten Blick kein gravierender Unterschied zwischen den Messungen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur ($T_C = 7.2$ K) festzustellen ist, kann im dritten Bild der Unterschied $\Delta E_{korr}(T)$, berechnet für jeden Eintrag (bin) durch

$$\Delta E_{korr}(T) = \frac{a - g \cdot b}{a + g \cdot b} \quad (6.1)$$

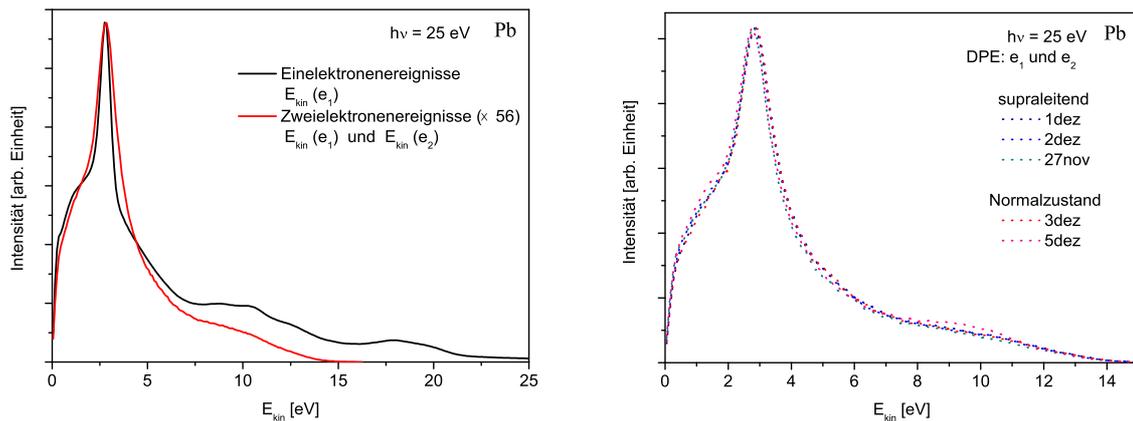


Abb. 6.7: Links: Winkelintegriertes Photoemissionsspektrum von Pb(111). Im Spektrum der Zweielektronenergebnisse sind die kinetischen Energien beider Elektronen eingetragen. Mit dem Normierungsfaktor 56 wird die Emission aus dem obersten Kernzustand (core level) beider Spektren gleich stark (in Bezug auf Doppelereignisse ist der Faktor 104). Rechts: Ergebnisse von fünf verschiedenen Meßtagen. Bei dem Versuch am 5. Dezember 2008 (5dez) ist aufgrund einer leichten Besetzung der Oberfläche durch Restgasmoleküle eine typische Erhöhung bei 10 eV, sowie eine verstärkte Sekundärelektronenemission bei 1.5 eV zu beobachten. Ansonsten gleichen sich die Energiespektren oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur.

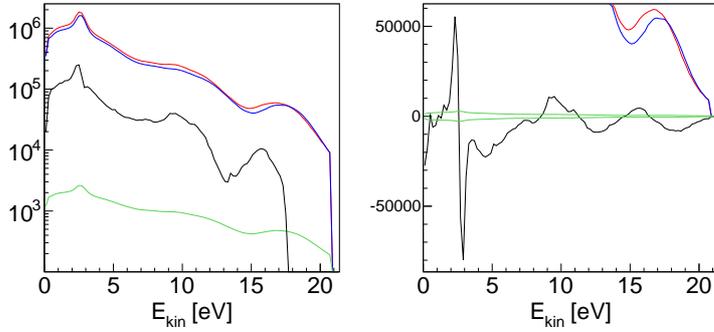


Abb. 6.8: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV und 5 K an zwei unterschiedlichen Meßtagen (ohne Magnetfeld). Im linken Bild sind die beiden Energiekurven oben (rot 02.12.08, blau 27.11.08) nicht aufeinander normiert – die gebildete Differenz (schwarz) sollte gemäß des echten Normierungsfaktors mit konstantem Abstand zu den oberen Kurven verlaufen, zeigt jedoch starke Abweichungen davon. Im rechten Bild ist die Differenz der normierten Funktionen (Faktor 0.88) berechnet. Die statistische Abweichung von \sqrt{n} ist in beiden Diagrammen grün eingetragen.

betrachtet werden, wobei $a =$ normalleitend, $b =$ supraleitend und $g =$ Gewichtungsfaktor $= \frac{\int A}{\int B}$ bedeutet. Jenseits der DPE-Fermi-Kante (weiße Linie) sind aufgrund der schwachen Statistik große Unterschiede entsprechend zufällig verteilt zu beobachten, während innerhalb der Energieerhaltungsgrenze in der Hauptsache die durch Adsorbate verursachten bläulichen Bereiche hervortreten (vgl. Abb. 5.17 und 5.18).

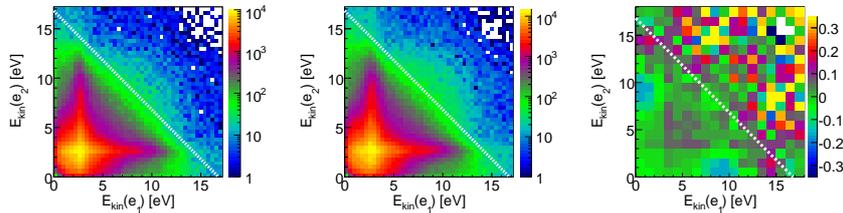


Abb. 6.9: Pb(111) alle Paaremissionen bei $h\nu = 25$ eV: normalleitend (links, 2 Meßtage), supraleitend (Mitte, 3 Meßtage), normierte Differenz (rechts, Gewichtungsfaktor bzgl. der Gesamtintensitäten 1.03).

Für die analoge Darstellung in Abb. 6.10 ist für alle Elektronen $|\vec{p}(e_1)| \geq 0.1$ a.u. und $|\vec{p}(e_2)| \geq 0.1$ a.u. (außerdem noch: $p_{\parallel}(e_1) \geq 0.1$ a.u. und $p_{\parallel}(e_2) \geq 0.1$ a.u.) zusätzlich folgende Auswahl getroffen:

$$-0.1 \leq (\vec{p}_x(e_1) + \vec{p}_x(e_2)) \leq 0.1 \quad (6.2)$$

$$-0.1 \leq (\vec{p}_y(e_1) + \vec{p}_y(e_2)) \leq 0.1. \quad (6.3)$$

Es werden also nur Paare mit ähnlich großem, aber entgegengesetzten Parallelimpuls betrachtet, falls der Impulsvektor eines jeden Elektrons eine Mindestlänge von 0.1 a.u. (etwa 10% der Maximallänge) aufweist. Unter diesen Bedingungen verändern sich die Energiekorrelationsspektren deutlich (Abb. 6.10 links und Mitte) und der Unterschied $\Delta E_{korr}(T)$ gewinnt an Homogenität (Abb. 6.10 rechts).

Da eine Meßreihe („5dez“) insgesamt stärker von Adsorbaten beeinflusst war als andere, sind in der Abbildung 6.11 der Reihe nach alle drei Meßtage in der supraleitenden Phase mit jeweils einem Meßtag oberhalb der Sprungtemperatur (obere Reihe „3dez“, untere Reihe „5dez“ mit mehr Adsorbaten) auf dieselbe Weise miteinander verglichen. Abgesehen von den großen Variationen oberhalb der DPE-Fermi-Kante und im energetisch gültigen Bereich bei sehr unterschiedlicher

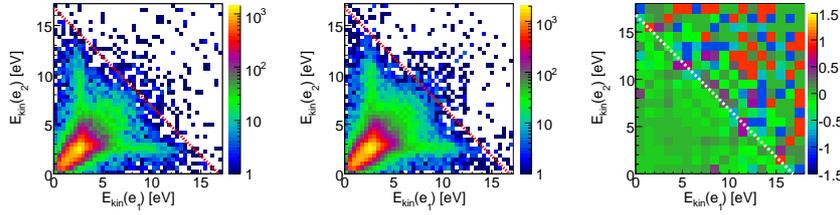


Abb. 6.10: Pb(111) gegenüberliegende Paaremissionen bei $h\nu = 25$ eV: normaleitend (links, 2 Meßtage), supraleitend (Mitte, 3 Meßtage), normierte Differenz (rechts, Gewichtungsfaktor bzgl. der Gesamtintensitäten 1.5).

Energieaufteilung, zeigen sich auch im mittleren Bereich auf einer Skala von etwa $\pm 10\%$ keine einheitlichen Unterscheidungsmerkmale. Systematische Fehler bei der Neuausrichtung der Probe nach einer Oberflächenpräparation können beispielsweise eine entsprechende Rolle dabei spielen. Die Probe kann jedoch mit der verwendeten Apparatur nicht in der Meßposition präpariert werden und ausreichend Statistik nicht innerhalb eines Meßzyklus gewonnen werden.

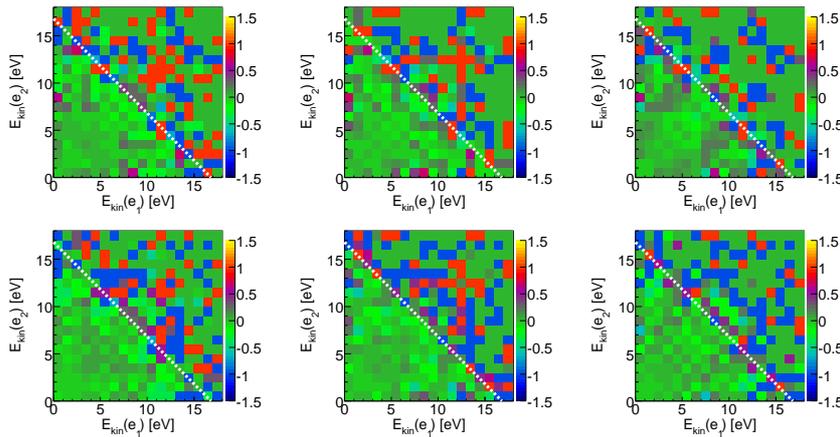


Abb. 6.11: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. Normierte Differenzen wie in Abb. 6.10 bezogen auf einzelne Meßtage.

Obere Reihe:
 1dez-3dez*1.65,
 2dez-3dez*1.17,
 27nov-3dez*1.03.

Untere Reihe:
 1dez-5dez*1.04,
 2dez-5dez*0.74,
 27nov-5dez*0.65.

Abbildung 6.12 zeigt über alle Meßtage integriert die Winkelbeziehung von Elektronen an der DPE-Fermi-Kante, d. h. gleiche Energiesumme nahe E_F (bis max. 2 eV Bindungsumme), aber unterschiedliche Einzelenergien (Energieaufteilung), wobei dieselben Daten in zwei unterschiedlichen Koordinatensystemen dargestellt sind. Jedes nachgewiesene Paar ist so gedreht, daß das erste Elektron auf der positiven X-Achse liegt – hier bei Null Grad. Da beide Elektronen als Paar gedreht werden, bleibt der Zwischenwinkel in der oberflächenparallelen Impulsebene erhalten, ähnlich einer analogen Uhr, deren unterschiedlich lange Zeiger die verschieden großen Impulse in der Parallelebene (k_x, k_y) beider Elektronen darstellen, und deren angezeigte Zeit unabhängig von der Betrachtung ist, solange die Uhr nur gedreht und nicht gespiegelt wird. Der Erwartung nach behalten Cooper-Paare bei der gemeinsamen Emission ihre intrinsische Impulsbeziehung und sollten daher gegenüberliegend bezüglich der Detektormitte, also bei Zwischenwinkeln um 180° , nachgewiesen werden. Unter diesen Voraussetzungen arbeitet die Meßmethode sehr zuverlässig, da beide Elektronen dann nicht zeit- und ortsnahe beieinander liegen, sondern sich entweder in dem einen oder anderen Raum weit genug entfernt voneinander wiederfinden.

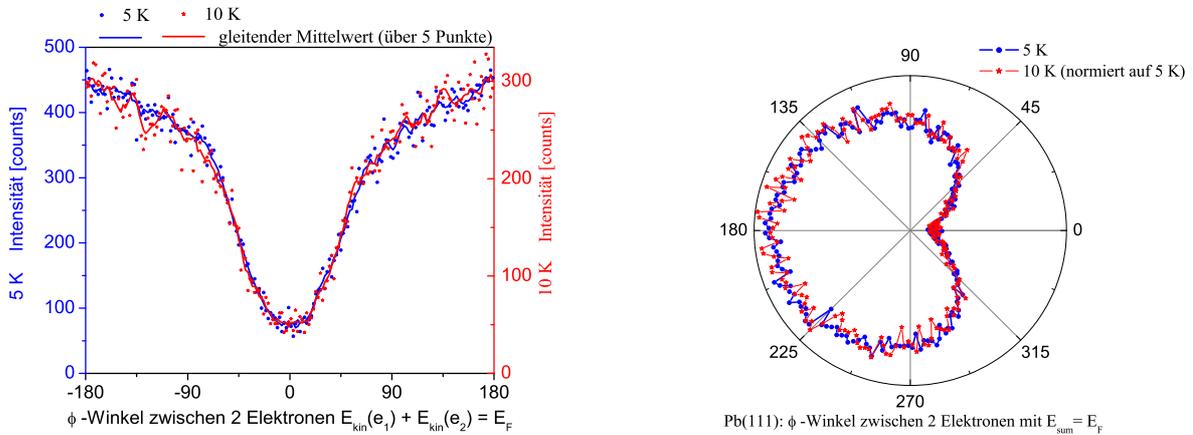


Abb. 6.12: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. Vergleich zwischen Messungen oberhalb (rot, 2 Tage) und unterhalb (blau, 3 Tage) der Sprungtemperatur. Dargestellt ist für Elektronenpaare an der DPE-Fermi-Kante ($E_{sum} = h\nu - 2\Phi + 0.5/-1.5$ eV) der Zwischenwinkel (ϕ) in der Parallelimpulsebene, wenn eines der beiden Elektronen bei Null festgehalten ist: links in rechteckigen Koordinaten, rechts in Polarkoordinaten.

Zu beobachten ist neben der Tatsache, daß sich kein temperaturbedingter Unterschied erkennen läßt, ein stark ausgeprägter Verarmungsbereich für gleiche Emissionsrichtungen, welcher, abgesehen davon, daß durch Elektron-Elektron-Stöße induzierte Doppelphotoemissionen ohnehin tendenziell eine solche Verteilung aufweisen sollten (Hauptintensität bei 180°), außerdem mit den folgenden Punkten zusammenhängt oder hängen könnte.

- *Totzeit:* Zu einem großen Teil handelt es sich bei der beobachteten Winkelverteilungsfunktion um eine aus dem Meßverfahren selbst resultierende Prägungsform. Zum derzeitigen Stand der softwaretechnischen Analyseverfahren ist es noch nicht möglich, zuverlässig das Ineinanderlaufen von einzelnen Pulsen wieder aufzuschlüsseln, was notwendigerweise dann erfolgen muß, wenn absolute Winkelverteilungen untersucht werden sollen, was nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Im Bild 6.13 ist für die Messung im Magnetfeld (vgl. Abb. 5.15) die entsprechende Verteilung gezeigt: durch die teilweise Entschärfung der Totzeitproblematik schrumpft der Verarmungsbereich.
- *Korrelationsloch:* Durch die abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zwischen beweglichen Elektronen im Festkörper entsteht eine echte Verarmungszone (depletion zone) im Impulsraum (Fominykh u. a. (2002), Schumann u. a. (2008)). Wenn die Anregung durch ein einzelnes Photon zur Emission zweier im Ortsraum nahe beieinanderliegender Elektronen führt, so werden diese kaum gleiche Emissionsrichtungen (eigentlich Emissionsvektoren) durch die gegenseitige Abstoßung aufweisen und demnach eher größere Abstände voneinander bezüglich des Impulsraumes vorweisen. Das Korrelationsloch gilt für potential-korrelierte Emissionen, die hier aufgrund der geringen Anregungsenergie und des fast senkrecht stehenden Polarisationsvektors eigentlich kaum beobachtbar sind.
- *Post-Collision (PC):* Während bei vielen einzelnen Photoemissionen sowohl die Photonen als auch die frei werdenden Elektronen innerhalb des makroskopischen Bereichs des Fokus mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeitsverteilung lokalisiert sind und die Emissionen in zeitlich

zufälligen Abständen (abhängig vom Photostrom aus der Probe bei konstanter Lichtanregung) auftreten, können bei der Doppelphotoemission leicht zwei Elektronen gleichzeitig und dicht beieinander im Vakuum entstehen. Was sich bei immer größer werdenden Photoströmen irgendwann als Raumladungseffekt bemerkbar macht, wenn das Vakuum zu dicht mit freien Elektronen bevölkert ist, kann im Kleinen bei einer Paaremission ebenso als nachträgliche Wechselwirkung auftreten (in der Atomphysik als Post-Collision bezeichnet). Haben zwei ruhende Elektronen im Vakuum einen Abstand von 5 \AA zueinander, so weist jedes Elektron nach der vollständigen Abstoßung eine kinetische Energie von 1.44 eV auf ($KER [a.u.] = r^{-1} [a.u.]$), was umgekehrt bedeutet, daß zwei Elektronen von der DPE-Fermi-Kante nur gleichzeitig emittiert werden können, wenn ihr Abstand entsprechend groß zueinander ist, um nicht die Energieerhaltung zu verletzen.

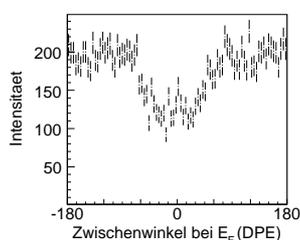


Abb. 6.13: $E = 6.5 \text{ V} / (4.87 + 0.42 \text{ cm})$; 5.6 Gauß .

Wird die Selektion von Paaren an der DPE-Fermi-Kante weiter eingeschränkt, so daß zusätzlich eine gleiche Energieaufteilung gefordert ist (für jedes Elektron gilt $E_{kin} = (h\nu - 2\Phi)/2 + 0.5/ - 1.5 \text{ eV}$), entsteht das zur Abbildung 6.12 analoge Diagramm 6.14. Da jetzt beide Elektronen noch zeitnah auf den Detektor treffen, verbreitert sich die Verarmungszone für gleiche Emissionsrichtungen, wobei die vergleichenden Ergebnisse aus der Messung im Magnetfeld bei niedrigerer Absaugspannung (rechts) zum einen den bekannten Auffülleffekt durch die Totzeitentschärfung und durch den Raumwinkelzugewinn zeigen, und zum anderen durch den Vergleich mit Abb. 6.13 nahelegen, daß sich die Verteilungsform bei der Einschränkung auf den kleinen Energieaufteilungsbereich nicht ändert.

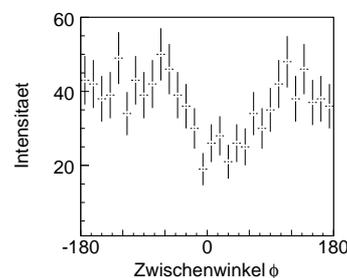
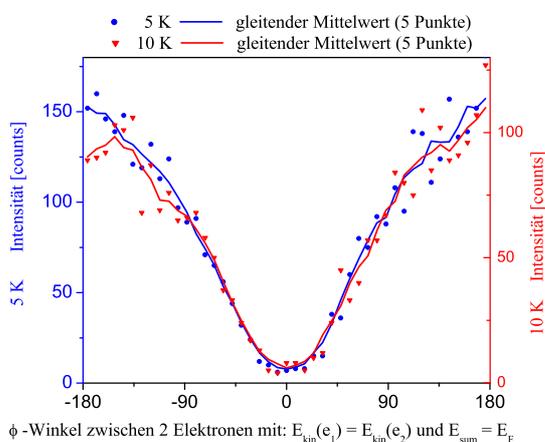


Abb. 6.14: Wie Abb. 6.12, jedoch mit der tiefreichenden Einschränkung, daß beide Elektronen die gleiche Energie aufweisen: $E_{kin} = h\nu - \Phi + 0.5/ - 1.5 \text{ eV}$. Links ohne Magnetfeld, oben mit Magnetfeld.

Erste Eindrücke der Pulsbreitenanalyse, bei welcher versucht wird, ineinandergelaufene Anodenpulse (Abb. 3.4, Bild 1 und 2) abhängig von ihrer Pulsbreite in jeweils zwei Ereignisse individuell für entsprechend breite Signale aller Anodendrahtenden vor der Resortierung aufzutrennen, deuten auf ein vollständiges Auffüllen der Verarmungszone hin. Damit wäre eine Gleichverteilung bezüglich der ϕ -Zwischenwinkel beobachtet, die sich in einer Gauß-Kurven ähnlichen Verteilungsfunktion in der Parallelimpulsebene widerspiegelt, unabhängig davon, ob die Schwerpunktkoordinate (korrelierte DPE-Ereignisse) oder die einzelnen Parallelimpulse (unkorrelierte DPE-Ereignisse) betrachtet werden.

Ein Elektron mit 3 eV kinetischer Energie, wie beispielsweise das Photoelektron beim Auger-Zerfall in Pb ($5d_{5/2}$ -Kernzustand) mit 25 eV Photonenenergie, entfernt sich von der Kristalloberfläche mit ungefähr 10 Å/fs, so daß zum Zeitpunkt der Emission des Auger-Elektrons nach vielleicht 24 fs (bezogen auf Cu- d -Kernzustand) das Photoelektron bereits 250 Å/fs weit entfernt ist. Bei dieser Entfernung beträgt der größtmögliche Energiezuwachs (in der Parallelimpulsebene) aus der Post-Collision immerhin noch 58 meV.

Wenn aber beide Elektronen innerhalb derselben Femtosekunde und Einheitszelle emittiert werden sollen, so dürfte dieser Prozeß dadurch eingeschränkt werden, daß die zusätzliche Ladung des ersten Elektrons bereits die Potentialbarriere für das zweite Elektron erhöht – die induzierte Spiegelladung erschwert die Emission des zweiten Elektrons. Doppelphotoemissionen durch Elektron-Elektron-Stöße innerhalb der ersten beiden atomaren Kristallschichten könnten davon betroffen sein.

Insgesamt wird erwartet, daß die Doppelphotoemission einer noch größeren Oberflächensensitivität unterliegt, als es bereits bei der Einfachphotoionisation der Fall ist, da beide Elektronen den Weg zur Oberfläche ungestreut zurücklegen müssen. Fominykh u. a. (2002)

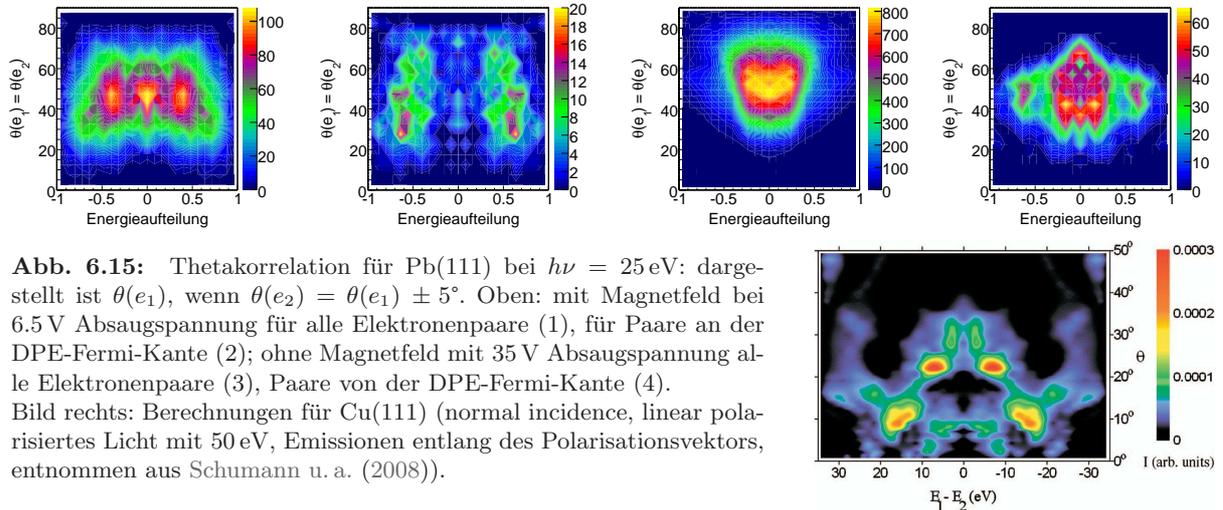


Abb. 6.15: Thetakorrelation für Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV; dargestellt ist $\theta(e_1)$, wenn $\theta(e_2) = \theta(e_1) \pm 5^\circ$. Oben: mit Magnetfeld bei 6.5 V Absaugspannung für alle Elektronenpaare (1), für Paare an der DPE-Fermi-Kante (2); ohne Magnetfeld mit 35 V Absaugspannung alle Elektronenpaare (3), Paare von der DPE-Fermi-Kante (4). Bild rechts: Berechnungen für Cu(111) (normal incidence, linear polarisiertes Licht mit 50 eV, Emissionen entlang des Polarisationsvektors, entnommen aus Schumann u. a. (2008)).

Die in Abbildung 6.15 dargestellten θ -Winkelkorrelationen beziehen sich, was die eigenen Messungen anbelangt (obere vier Bilder), auf Emissionen von Elektronenpaaren, bei denen beide Vertreter eines Paares den gleichen Emissionswinkel θ aufweisen. In das Histogramm eingefügt wird an der berechneten Stelle für den Energieaufteilungswert der θ -Winkel des ersten Elektrons, wenn der des zweiten Elektrons innerhalb von 5° Übereinstimmung zum ersten zeigte ($\theta(e_2) = \theta(e_1) \pm 5^\circ$). Dabei wird im Gegensatz zu den von J. Berakdar berechneten theoretischen Verteilungen über alle ϕ -Winkel integriert, anstatt nur solche zu berücksichtigen, die innerhalb der Polarisationssebene

(die Ebene zwischen Polarisationsvektor und Oberflächen-Normale) liegen. Während die Berechnungen von potential-korrelierten Paaremissionen, ohne Berücksichtigung von Streuprozessen oder dergleichen, praktisch vollständig unterhalb von 30° stattfinden, also in einem spitzen Kegel um die Normale, zeigen die eigenen Messungen gegenteiliges Verhalten. Auch wenn die Vergleichbarkeit im Detail weniger gegeben ist, so könnte dieser Sachverhalt die Annahme bekräftigen, daß in dem untersuchten Energiebereich und bei fast senkrechtstehender Dipol-Keule praktisch nur Streuvorgänge beobachtet werden können.

6.1 Nachweis der Supraleitung

Der Meißner-Ochsenfeld-Effekt (Kapitel 1.3) dient im allgemeinen öfter als Nachweis für die Supraleitung als beispielsweise die Messung des dann verschwindenden elektrischen Widerstands. Zudem birgt prinzipiell die Methode der Untersuchung von Änderungen der magnetischen Kraftlinienverteilung einer Probe aufgrund des Meißner-Ochsenfeld-Effekts Rückschlüsse auf die Qualität dieser ziehen zu können, denn aufgrund von Verunreinigungen könnten auch nur Teilbereiche der Materialprobe supraleitend werden. Das Zustandekommen von Mischzuständen wäre auf diese Weise beobachtbar, während der elektrische Widerstand bereits Null geworden sein könnte, wenn sich nur irgendein Pfad für den verlustfreien Stromtransport böte.

Die erreichte Endtemperatur beim Kühlen einer Probe und deren Halterung mit einem He-Durchflußkryostaten liegt typischerweise bei mittelgroßem Aufwand zwischen 3 K im Optimalfall und 20 K, wenn der Wärmestrahlungseinfluß der Umgebung zu groß ist. Entscheidende Faktoren sind dabei die Anzahl und Qualität von Werkstücken, die zusammenmontiert als Haltesystem die Probe mit dem Kryostaten verbinden und vor allem die Güte des Wärmekontakts zwischen den Bauteilen. Bei einem bereits optimierten System kann durchaus ein sich einschleichender schlechter Wärmekontakt schnell die Endtemperatur vom unteren Limit um 15 K nach oben verschieben. Die Bestimmung der Temperatur auf der Probe gestaltet sich für gewöhnlich bei Photoemissionsmessungen äußerst schwierig, da es einer sehr sauberen und auf atomarer Ebene glatten Probenoberfläche bedarf, auf der ein Temperaturfühler, insbesondere bei dem verwendeten Aufbau, unter der Verwendung eines homogenen elektrischen Extraktionsfeldes, zu Komplikationen führte. Zudem sind Proben meistens unter Vakuum austauschbar montiert, denn eine saubere Oberfläche erfordert eine vorhergehende spezifische Probenpräparation, die nicht immer an der Messposition durchgeführt werden kann. Das Transferieren von Proben läßt die Verkabelung eines, bzw. pro Probe jeweils eines, Temperaturfühlers sehr hinderlich werden, abgesehen davon, daß jedes Kabel mit einem zusätzlichen Wärmeeintrag verbunden ist. Daher erscheint es bei Messungen an Supraleitern mit relativ niedriger Sprungtemperatur ($T_C \leq 20$ K) lohnenswert, das Erreichen der supraleitenden Phase zu verifizieren, besonders dann, wenn sich die gewonnenen Photoemissionsspektren oberhalb und unterhalb des Sprungpunktes ansonsten praktisch nicht voneinander unterscheiden.

Die dafür gewählte Methode beruht auf Flugbahnänderungen der spektroskopierten Photoelektronen, die durch eine im Zusammenhang mit dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt stehende Inhomogenisierung eines zunächst homogenen Magnetfeldes im Probenbereich hervorgerufen werden. Es wird demnach nicht die direkte Änderung der magnetischen Kraftlinienverteilung gemessen (wie Meißner und Ochsenfeld 1933 dies beispielsweise mithilfe einer drehbaren Spule, verbunden mit einem ballistischen Galvanometer realisierten), sondern indirekt ihr Einfluß vermittels der Lorentzkraft $\vec{F}_L = q(\vec{E} \cdot \vec{v} \times \vec{B})$ auf die Trajektorien der durchs Vakuum fliegenden Elektronen. Das hierfür benötigte homogene magnetische Feld wurde mit einem Helmholtz-Spulenpaar erzeugt, wobei eine

Magnetfeldstärke von 5.6 Gauß bei 15 A Stromfluß und jeweils 32 Spulenwicklungen mit 0.57 m Radius erreicht worden ist.

Abbildung 6.16 zeigt für den Supraleiter Blei ($T_C = 7.2\text{ K}$) zwei auf diese Weise entstandene Messungen bei (A) etwa 10 K und (B) bei ungefähr 5 K. Werden die beiden Spektren, die jeweils etwa dieselbe Anzahl an Ereignissen beinhalten, mit der Vorschrift $(A - B)/(A + B)$ eintragsweise voneinander abgezogen, so wird in Bild (C) der bestehende Unterschied zwischen diesen deutlicher. Zur Überprüfung der Methode ist selbiges Verfahren nochmals an zwei unterschiedlichen Messungen bei gleicher Temperatur ($\approx 5\text{ K}$) durchgeführt worden, wodurch das letzte Bild (D) gewonnen wurde, welches lediglich statistische Schwankungen widerspiegelt, wogegen Bild (C) eine systematische Veränderung aufweist, und damit als Verifizierung der supraleitenden Phase betrachtet werden kann.

Dieser Befund kann zusätzlich qualitativ mit der Ionen- und Elektronenoptik Simulationssoftware SimIon 7 überprüft werden, was hier zur Konstruktion der beiden Fälle in Abbildung 6.17 geführt hat. Gewählt wurde ein homogenes elektrisches Extraktionsfeld von insgesamt 6 V über die Länge des Spektrometers (etwa 5 cm), sowie ein überlagertes homogenes magnetisches Feld von 5 Gauß (hervorgerufen von magnetischen Monopolen: 0 Mags und 5 Mags) und eine Inhomogenität (realisiert durch magnetische Monopole von -2.5 Mags und $+2.5\text{ Mags}$), vergleichbar mit der verwendeten Probengröße. Auf diese Weise ergeben sich Magnetfeldstärken nahe der Probenoberfläche von bis zu 40 Gauß. Anschließend können Elektronen mit verschiedenen Startwinkeln und Energien von der Probenoberfläche aus gestartet werden, wobei die Simulationssoftware dann die daraus resultierenden Trajektorien berechnet. Gezeigt sind Flugbahnen jeweils in der Seitenansicht (links) und in der Projektion auf die Oberflächen- und Detektorebene (rechts) für Elektronen mit 10 eV kinetischer Startenergie (rot) und 1 eV kinetischer Anfangsenergie (schwarz). Bei den beiden linken Bildern liegt der Elektronenstartort exakt auf der Symmetrieachse des zylindersymmetrischen Aufbaus, so daß alle Flugbahnveränderungen wiederum ein achsensymmetrisches Ergebnis liefern. In der Realität wird dieser Fall schon aufgrund der räumlichen Ausdehnung des Brennpunktes sicherlich nicht gewährleistet sein können, so daß die erkennbare Asymmetrie in den beiden rechten Bildern die Folgeerscheinung bedeutet. Es wird also Intensität von einem Bereich des Spektrums abgezogen und in einen anderen Bereich übertragen, wie es in der gemessenen Differenz in Abbildung 6.16 (C) ersichtlich wird. Daß dabei insbesondere langsame Elektronen betroffen sind,

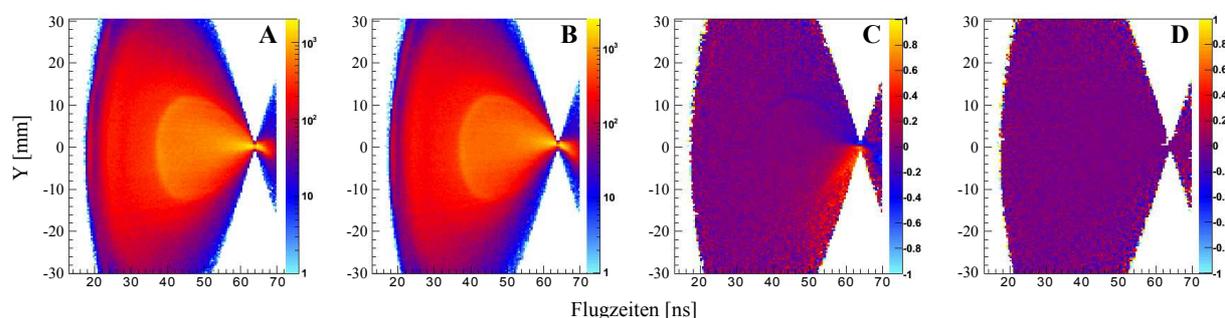


Abb. 6.16: Flugzeitspektren, aufgetragen gegen die Y-Ortskoordinate (Detektorprojektion) von Pb(111) bei $h\nu = 25\text{ eV}$, 6 V Absaugspannung und einem überlagerten homogenen Magnetfeld von 5.6 Gauß. (A) Normal leitend bei 10 K; (B) Supraleitend bei 5 K; (C) die normierte Differenz der beiden ersten Bilder $(A - B)/(A + B)$; (D) die normierte Differenz von zwei Messungen in der supraleitenden Phase. Auswirkungen des Meißner-Ochsenfeld-Effekts auf die Trajektorien der gemessenen Elektronen werden bei dem Vergleich jeweils eines Datensatzes oberhalb und eines unterhalb der Sprungtemperatur (Bild C) für Flugzeiten zwischen 40 ns und 70 ns sichtbar.

trotzdem die ablenkende Lorentzkraft bei höheren Elektronengeschwindigkeiten auch größer wird, liegt im Prinzip an der längeren Zeitspanne, die diese in der Inhomogenität verbringen. Auch im Synchrotron gilt: Je schneller die Elektronen im Speicherring zirkulieren, desto stärker müssen die Magnetfelder werden, um dieselbe Ablenkung und damit eine geschlossene Kreisbahn, zu bewirken. Anders ausgedrückt ist die Steifigkeit langsamer Elektronen geringer, weshalb sie auch sensibler auf magnetische Veränderungen dieser Art reagieren.

Der mögliche Versuch einer genauen Abschätzung und erfolgreichen Berücksichtigung von Veränderungen, die im Zusammenhang mit dem Meißner-Ochsenfeld-Effekt stehen, durch eine Simulation in der gezeigten Weise beispielsweise, durch welchen sich letztlich eine bessere Zeitauflösung unter der Verwendung des elektroneneinschließenden Magnetfeldes bewerkstelligen ließe, endet schnell mit kleiner und asymmetrischer werdenden Proben, wie sie den Formen von Hochtemperatursupraleitern entsprechen.

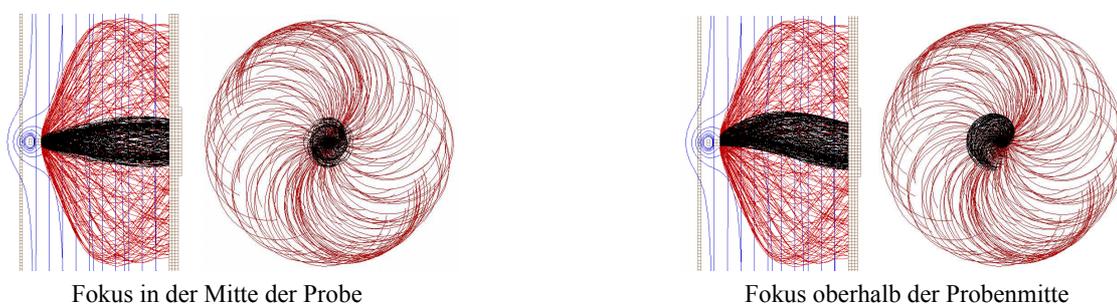


Abb. 6.17: Simulation der Elektronentrajektorien bei einem homogenen Magnetfeld von 5 Gauß und einer durch den Meißner-Ochsenfeld-Effekt hervorgerufenen Inhomogenität für zufällig verteilte Startwinkel bei $E_{kin} = 10$ eV (rot) und $E_{kin} = 1$ eV (schwarz). Erst durch die asymmetrische Wirkung eines nicht ganz mittigen Elektronenstartorts, wird die Ablenkung aufgrund der Inhomogenität bei den langsamen Elektronen erkennbar (vgl. Messung in Abbildung 6.16).

6.2 Modell und Theorie

Was passiert mit einem Cooper-Paar, wenn es von einem Photon einer bestimmten Energie (beispielsweise 21.22 eV) gestört wird? Eine Frage, die sehr kontrovers diskutiert werden kann und viele möglichen Antworten zutage fördern kann. Mit den durchgeführten Experimenten konnte wenigstens der Fall ausgeschlossen werden, daß bei den gewählten Anregungsenergien die zusätzliche Korrelation in der supraleitenden Phase zu mehr als einem verschwindend geringen Intensitätszuwachs der Doppelphotoemission führt: Auf der Meßkala ändert sich nichts.

Eine mögliche Antwort, die im folgenden genauer mit den experimentellen Bedingungen in Verbindung gebracht werden wird, ist in der theoretischen Arbeit, veröffentlicht in dem Artikel „Photoinduced Emission of Cooper Pairs from Superconductors“ (Photoinduzierte Emission von Cooper-Paaren aus Supraleitern) aus dem Jahr 2007, von K.A. Kouzakov und J. Berakdar beschrieben (PRL **91** 25)¹. Darin wird der konventionelle (A15-Typ) Supraleiter V_3Si als geeignete Basis für die Berechnung gewählt und dieser zeigt sich in vieler Hinsicht dem Blei, dessen Oberfläche sich im Vergleich zu V_3Si einfacher präparieren läßt, sehr ähnlich. Der Fermi-Vektor ist für

¹Kouzakov u. Berakdar (2003) und Kouzakov u. Berakdar (2007) auf der Grundlage der Zweiteilchen Greenschen Funktion beschrieben in Fominykh u. a. (2000).

beide Materialien gleich groß $k_F(V_3Si) = 1.58 \text{ \AA}^{-1}$ ² ($k_F(Pb) = 1.57 \text{ \AA}^{-1}$ Tab. 1.2), was dann evtl. auch schon die weitreichenden Konsequenzen nach sich ziehen könnte, daß der volle Parallelimpuls erst ab knapp 30 eV Anregungsenergie ins Vakuum abgebildet werden kann (vgl. Abb. 1.22 und 4.44). Die Gitterkonstante beträgt $a(V_3Si) = 4.72 \text{ \AA}$ bzw. $a(Pb) = 4.95 \text{ \AA}$, das innere Potential $V_0(V_3Si) = 10.4 \text{ eV}$ ³ bzw. $V_0(Pb) = 11.8 \text{ eV}$ und die supraleitende Energielücke beziffert sich auf temperaturabhängig maximal $\Delta_0(V_3Si) = 2.6 \text{ meV}$ und $\Delta_0(Pb) = 2.73 \text{ meV}$ ⁴. Obgleich die Sprungtemperatur für Blei ($T_C = 7.19 \text{ K}$) als BCS-Supraleiter schon recht hoch liegt, übertrifft V_3Si mit $T_C = 17.1 \text{ K}$ diese sogar noch deutlich. Die Zustandsdichte (DOS) an der Fermi-Energie E_F ist ebenfalls nicht sehr ähnlich und die beiden Vertreter markieren beinahe das obere bzw. untere Ende auf dieser Skala im Vergleich unter vielen Supraleitern $N(E_F)(V_3Si) = 2.5 \text{ Zustände}/(\text{Atom-eV})$ und $N(E_F)(Pb) = 0.28 \text{ Zustände}/(\text{Atom-eV})$ (Anhang Tab. D.1 ff).

Ohne hier näher auf die Herleitung und Zwischenschritte der theoretischen Arbeit einzugehen, ist in der Abbildung 6.18 das Ergebnis aus dieser gezeigt. Dabei ist im oberen Bild die DPE-Intensität aus Cooper-Paar-Korrelationen (CP) berechnet, welche genau an der DPE-Fermi-Kante (an der Stelle Null) ein sehr scharfes Maximum aufweist, wohingegen ein gewisser unkorrelierter Untergrund (UP) nur wenig Intensität in diesem Energiebereich erzeugt (verschiedene Skalierungen der Ordinaten) – in der nebenstehenden dreidimensionalen Darstellung sind die beiden Beiträge in direkte Relation gebracht, wobei außerdem folgende Schritte enthalten sind:

1. Die Fensterbreite ist auf $200 \text{ meV} \times 200 \text{ meV}$ entsprechend der experimentellen Auflösung vergrößert,
2. die Elektronenenergien müssen nicht gleich groß sein, sondern können entsprechend der Fensterbreite individuell variieren (die beiden Achsen in der horizontalen Ebene spiegeln die jeweilige Kombination wider),
3. der Untergrund aus dem unteren Bild ist linear anwachsend extrapoliert, bezogen auf die Energiesumme,
4. der korrelierte Anteil ist als Gauß-Funktion (Bild rechts unten) für gleiche Elektronenenergien angenähert und symmetrisch bezüglich der Energieaufteilung in der dreidimensionalen Darstellung behandelt. Die abfallende Flanke entlang konstanter Energiesummen an der DPE-Fermi-Kante verhält sich dann ebenso wie die zu niedrigeren Energiesummen.

Zum Vergleich der verschiedenen Beiträge innerhalb des gewählten Energiefensters müssen diese jeweils aufintegriert werden. Das Volumen unter der J_{CP} Funktion läßt sich abschätzen mit

$$J_{CP} = 100 \int \int e^{-2.5(x^2+y^2)} dx dy, \quad (6.4)$$

das unter dem linear anwachsenden Untergrund mit

$$J_{UP} = -0.053 \int \int x + y dx dy, \quad (6.5)$$

woraus sich durch Ausführen der Integration von jeweils -100 meV bis 100 meV ein Volumenverhältnis von $J_{UP}/J_{CP} = 420$ errechnet, welches gleichfalls dem Intensitätsverhältnis entspricht.

²Achar u. Barsch (1976)

³Aono u. a. (1981)

⁴Reinert u. a. (2000)

Die gemessenen Ereignisse in diesem Energiebereich werden demnach mit großer Wahrscheinlichkeit ($1/420 \equiv 99.76\%$) ausschließlich dem Untergrund zuzuschreiben sein. Verglichen mit den Meßergebnissen für Blei bei 25 eV Anregungsenergie fallen in dieses Energiefenster 10 Einträge bei 15 Millionen Einfachphotoemissionen, für die Messung im Magnetfeld, da diese eine höhere Nachweiswahrscheinlichkeit in diesem Korrelationsbereich aufweist und daher der Naturerscheinung am nächsten kommt, obgleich die eigentliche Messung dann durch den Verzicht auf das Magnetfeld die Sachlage wieder erschwert und weitere Entwicklungsarbeit bei der Rohpulsanalyse erforderlich machen wird.

Wenn die Emission von Cooper-Paaren nach den Vorstellungen der genannten theoretischen Arbeit erfolgt und die Vergleichbarkeit zwischen den beiden Vertretern V_3Si und Pb gegeben ist, so folgt daraus, daß sich der relative Wirkungsquerschnitt für eine Cooper-Paar-Emission auf $10/420/15 \cdot 10^6 \approx 1 \cdot 10^{-9}$, bezogen auf die Einfachphotoemission berechnet (der angegebene Wert unterscheidet sich im Vergleich zu dem für die 21.22 eV-Messung gefundenen praktisch nicht). Schlußfolgern läßt sich daraus zunächst nur, daß der gesuchte Prozeß sehr unwahrscheinlich zu sein scheint. Auf der anderen Seite wird aber auch schnell deutlich, daß bei einer Aufnahmezeit von 1 kHz sich das Unterfangen des Cooper-Paar-Emissionsnachweises als aussichtslos entpuppt, denn mit dem gefundenen relativen Wirkungsquerschnitt dauert es im Schnitt mindestens eine gesamte Woche, bis ein Cooper-Paar gemessen ist – alles vor dem Hintergrund der theoretischen Arbeit. Erwartungsgemäß fielen im selben Zeitraum 420 unkorrelierte Paare in dasselbe Energiefenster, so daß, um ein statistisch relevantes Signal zu bekommen, welches vom Rauschen durch den Vergleich zwischen Ergebnissen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur getrennt werden kann, dieses größer als \sqrt{N} ausfallen muß. Folglich müsste 420 Wochen lang gemessen werden, um einen signifikanten

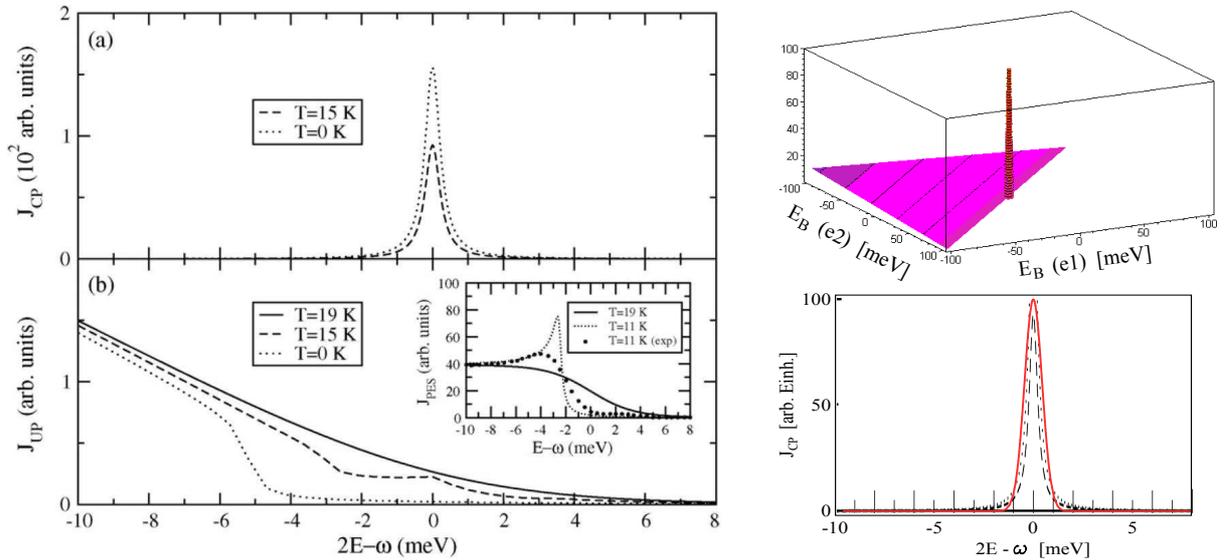


Abb. 6.18: V_3Si ($T_C = 17$ K, Gap = 2.6 meV) Links: berechnete DPE-Intensität bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Summenenergie $2E$ bei gleicher Energieaufteilung im Bereich der DPE-Fermi-Kante (entnommen aus Kouzakov u. Berakdar (2003) oder Kouzakov u. Berakdar (2007), das eingesetzte Bild entspricht experimentellen Ergebnisse von Reinert u. a. (2000)) Rechts: Gauß-Fit an die Rechnung aus dem linken Bild (oben), wobei im unteren Bild die gleiche Skala benutzt ist und in der dreidimensionalen Darstellung oben (Achsen: $E_{kin}(e_1)$, $E_{kin}(e_2)$, Intensität) der Bereich auf ein $200 \text{ meV} \times 200 \text{ meV}$ -Fenster vergrößert ist. Das Volumen unter dem Gaußmaximum ist 420 mal kleiner als das unter dem linear wachsenden Untergrund.

Unterschied langsam beginnend feststellen zu können, wenn die Energiekorrelation bei 200 meV Auflösung betrachtet wird. Es kann durch geeignetere Schnitte im Datenraum versucht werden, diesen Wert zu verringern, um vielleicht schon nach wenigen Wochen am Ziel sich zu wähen. Selbst wenn die Auflösung 1 meV betrüge, was das echte Signal deutlich vom linear ansteigenden Untergrund zu separieren vermöge, wäre nur alle 7 Tage ein Cooper-Paar detektiert (bei 1 kHz Ein-elektronenereignisrate). Der meßratenabhängige 2γ -Untergrund (zwei Photonen) fällt dann jedoch aufgrund des sehr genauen „Hinsehens“ nur sehr gering ins Gewicht: statistisch betrachtet wären nach 7 Tagen Meßzeit die insgesamt 420 Ereignisse über 40 000 bins des $200 \text{ meV} \times 200 \text{ meV}$ -Fensters verteilt, davon einer im Cooper-Paar bin. Unter diesen Voraussetzungen ändert sich das Signal zum Rausch-Verhältnis von $1/420$ um den Faktor 40 000 auf fast 100 (95) und die Messung erfolgt grob auf der Skala der in Abbildung 6.18 dargestellten Verhältnisse. Bei einem so komfortablen Signal-Rausch-Verhalten könnte die Ereignisrate von 1 kHz auf 100 kHz erhöht werden.

Dann wäre bei 1.25 MHz Wiederholungsrate (BESSY) der 2γ -Untergrund nach der Einphotonenemissionswahrscheinlichkeit $100 \text{ kHz}/1250 \text{ kHz} = 0.08$, quadriert (0.0064) und pro Sekunde ausgedrückt (mal 1.25 MHz) gleich 8 kHz groß, d. h. 8 mal höher als das echte vollständige DPE-Signal (winkelintegriert), wenn dieses mit 1 %-Beitrag an der Gesamtphotoemission (PE und DPE) vertreten ist. Der Rauschpegel wird dadurch effektiv um den Faktor 8 angehoben, so daß insgesamt ein Signal-Rausch-Verhältnis von $95/8 = 11.9$ zustande kommt, während sich gleichzeitig die mittlere Zeitspanne zur Detektion eines Cooper-Paares auf 100 min verkürzt.

Zusammenfassung und Ausblick

Es sind die ersten koinzidenten photoelektronenspektroskopischen Messungen an Supraleitern erfolgreich durchgeführt worden. In dieser Arbeit ist gezeigt worden, daß durch eine photonische Anregung im Energiebereich bis 40 eV die Doppelphotoemission keine Temperaturabhängigkeit zeigt, insbesondere auch nicht nach dem Erreichen der supraleitenden Phase. Durch die zur Untergrundunterdrückung begrenzte Aufnahmezeit (etwa 1 kHz) und die geringe Doppelphotoemissionswahrscheinlichkeit gegenüber einfachen Photoemissionen (Größenordnung 1 %), können zwar immer noch über eine Millionen Zweielektronenereignisse in einer überschaubaren Zeit von mehreren Tagen (inkl. Probenpräparation) nachgewiesen werden, jedoch liegen von diesen nur die wenigsten an der (DPE-)Fermi-Kante, an welcher sich die supraleitenden Ladungsträger energetisch befinden. Was von vornherein nicht unbedingt klar sein muß, erscheint im Nachhinein wenig überraschend, denn die Einfachphotoemission zeigt ein sehr ähnliches Verhalten und die Emissionsprozesse sind, was den Transport zur Oberfläche und das Überwinden der Oberflächenbarriere anbelangt, praktisch dieselben. Zusammen mit der begrenzten Energieauflösung entsteht durch diese Sachlage das Problem, nicht genau genug hinsehen zu können. Gerade aber das wird erforderlich, denn die Spektren zwischen oberhalb und unterhalb der Sprungtemperatur unterscheiden sich auf der normalen Skala nicht voneinander; schließlich werden eben auch ohne die Supraleitung bereits korrelierte Elektronenpaare gemessen und zwar genauso viele wie im supraleitenden Zustand.

Als Ausblick könnte an dieser Stelle eine verbesserte Energieauflösung den entscheidenden Vorteil bewirken. Je nachdem, ob Cooper-Paare bei der richtigen Photonenenergie entlang der ganzen Zweielektronen-Fermi-Kante (Kapitel 1.6.2) oder bei gleicher Energieaufteilung nur in deren Mitte vorzufinden wären (Kapitel 6.2), und abhängig von der Emissionswahrscheinlichkeit kann dann bei hoher Energieauflösung unter dem Aspekt des besseren Signal-Rausch-Verhältnisses (korrelierte Paare zu unkorrelierten Paaren) auch die Meßrate vergrößert werden, so daß in einer überschaubaren Zeitspanne ein detailliertes Bild der DPE-Fermi-Kante, bzw. eines Ausschnitts davon, gemessen werden kann.

In den theoretischen Betrachtungen ist gezeigt worden, daß im Falle der Bleiprobe nicht an einer beliebigen Stelle der dreidimensionalen Fermi-Fläche des Festkörperkristalls gemessen werden sollte, sondern aufgrund der Impulsbeziehung zwischen den Elektronen eines Cooper-Paares die Stelle, an der die DPE-Fermi-Kante der doppelten Fermi-Energie entspricht, wenn diese durch einen geeigneten reziproken Gittervektor ins Vakuum koppeln kann. In diesem Fall wird der Schwerpunkt der Impulsverteilung aller freien Elektronen im Festkörper, der dem Schwerpunkt eines jeden Cooper-Paares entspricht, in das Vakuum abgebildet, d. h. der Zweielektronen- Γ -Punkt koinzident photoelektronenspektroskopiert.

Als Ausblick diesbezüglich könnte versucht werden, in kleinen Schritten im Bereich der berechneten diskreten Anregungsenergie eine Reihe von Messungen durchzuführen, um nach einer resonanten Doppelphotoemission in der supraleitenden Phase zu suchen.

Für weitere Messungen an Hochtemperatursupraleitern wäre der Aufbau eines teilfeldfreien Flugzeitprojektionsspektrometers eine überlegenswerte Alternative, um kleine Proben mit höherer Homogenität trotz nicht optimaler Strahleigenschaften untersuchen zu können. Ziel wäre nicht, alle erzeugten Elektronen abzusaugen, sondern vornehmlich nur solche, die in einem gewissen Kegel um die Normale (z. B. $\theta = 45^\circ$) aus der Probe heraustreten.

Neben der koinzidenten Photoelektronenspektroskopie an Supraleitern und Silberproben ist außerdem die einfache Photoemission als Nebenprodukt der eigentlichen Messungen tiefgreifend untersucht worden. Dabei sind mit der Silberprobe bereits seit langem bekannte Ergebnisse reproduziert (Berglund u. Spicer (1964)) und die Funktionstüchtigkeit des entwickelten Analysators unter Beweis gestellt worden. In Bezug auf die einkristalline Bleiprobe konnten neue Ergebnisse in Form von umfangreichen, detaillierten, winkelaufgelösten Photoemissionsspektren erzielt werden, wobei sich an dieser Stelle die fast vollständige Raumwinkelerfassung und ohne durch die Flugzeitmessung im Vorfeld kinetische Energien zu selektieren von großem Vorteil erweist (3D-ARPES⁵).

Als Ausblick sei hier noch erwähnt, daß die gemessenen vollständigen Datensätze noch auf viele weitere interessante Aspekte hin untersucht werden könnten, um systematisch ein umfassendes Verständnis über die elektronische Natur der Festkörper zu gewinnen. Ein Datensatz enthält praktisch alle emittierten Energien und Winkel von Einfach- und Mehrfachemissionen (also je nach Anregungsenergie auch Dreifach- und Vierfachemissionen), und es liegen viele Datensätze von unterschiedlichen Bedingungen vor (Anregungsenergie, Meßrate, Proben, Einschubwinkel, ...). Beispiele für weitere Untersuchungen sind unter anderem der Auger-Prozeß und seine Energie- und Winkelabhängigkeiten, Kaskadenstreuprozesse, Parität von Anfangszuständen (Dietz u. Gerhardt (1978)), Oberflächenzustände (für Blei vorausgesagt und noch nicht experimentell nachgewiesen Wuerde u. a. (1994)) oder der Vergleich von Abschirmlängen der Elektronen im Festkörper (Korrelationsloch Schumann u. a. (2009)). Da weiterhin die vollständigen Datensätze zusätzlich in Form von digitalisierten gespeicherten Rohpulsdaten zur Verfügung stehen, können jederzeit die analogen Pulse des Detektors durch geschickte Algorithmen wieder erstellt werden (bis zu Frequenzen innerhalb des Abtasttheorems) und durch neue Pulsfindungsmethoden besser ausgewertet werden – etwa bei der Untersuchung der intrinsischen Abschirmlänge und Auger-Winkelverteilung, da totzeitbedingte Effekte noch weitreichend minimiert werden können (Gesamtflugzeitverteilung betrug typischerweise nur 16 ns).

Der experimentelle Aufbau kann auch mit gepulsten Lasersystemen kombiniert werden. Je nach gewählten Einstellungen kann über das Erzeugen von höher harmonischer Strahlung versucht werden, ähnliche Experimente wie am Synchrotron durchzuführen, oder es können bei niedrigen Anregungsenergien knapp oberhalb der Emissionsschwelle ganz andere Varianten der Einfachphotoemission untersucht werden – das gezielte Aufbrechen von Cooper-Paaren durch Pump-Probe-Versuche etwa. Bei den niedrigen kinetischen Energien der Elektronen spielen dann generell Phononenwechselwirkungen (der Kopplungsmechanismus von BCS-Supraleitern) eine entscheidende Rolle. Interessant wäre auch ein Nachweis von Doppelphotoemission aus kohärent angeregten Plasmonsenschwingungen, wenn das Laserlicht unterhalb der Emissionsschwelle Energie in den Festkörper pumpt. Die koinzidente Photoelektronenspektroskopie, insbesondere die an supraleitenden Proben, läßt also noch viele spannende Ergebnisse erwarten.

⁵Verschiedene Bemühungen großer Firmen entwickeln ebenfalls in diese Richtung und erste Produkte erlangen Marktreife, allerdings auf die Spektroskopie von Einfachphotoemissionen beschränkt.

Anhang A

Glossar

<i>AGAT</i>	Aufnahmeprogramm, Software für den Transientenrekorder 2.7
<i>ALS</i>	Advanced Light Source (Synchrotron, CA, USA)
<i>ARPES</i>	Angular Resolved Photoemission Spectroskopie 1.5
<i>ARUPS</i>	Angular Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroskopie 1.5
<i>bcc</i>	Raumzentriertes kubisches Gitter (body-centered cubic) 1
<i>BEC</i>	Bose-Einstein-Kondensat) 1.3
<i>BESSY</i>	Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
<i>CFD</i>	Constant Fraction Diskriminator 2.7
<i>CL</i>	Kernzustände: gebundene lokalisierte Elektronen (Core Level) 1.2
<i>COLTRIMS</i>	COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy Dörner u. a. (2000)
<i>DESY</i>	Deutsches Elektronen-Synchrotron 2.8
<i>DORIS</i>	Doppel-Ring-Speicher am DESY 2.8
<i>DOS</i>	Zustandsdichte (Density Of States) 1.2
<i>DPE</i>	Double Photoemission (Paaremission)
<i>EDC</i>	Energy Distribution Curves
<i>fcc</i>	Flächenzentriertes kubisches Gitter (face-centered cubic) 1
<i>FEG</i>	Freies Elektronengas 1.2
<i>FS</i>	Fermifläche (Fermi Surface) 1.2
<i>hcp</i>	hexagonal dichteste Kugelpackung (hexagonal closed-packed)
<i>ICD</i>	Interatomic Coulombic Decay
<i>IKF</i>	Institut für Kernphysik Frankfurt, Max-von-Laue-Str.1, 60438 Frankfurt
<i>KER</i>	Kinetic Energy Release (im Schwerpunktsystem)
<i>LEED</i>	Low Energy Electron Diffraction 1.1
<i>LMF</i>	Listmode File
<i>LN2</i>	Flüssiger Stickstoff 77 K (-196 °C)
<i>MCP</i>	Microchannel Plate (Elektronenvervielfacher) 2.4
<i>MDC</i>	Momentum Distribution Curves
<i>NEG</i>	Non Evaporable Getter (Vakuumpumpe) 2.11
<i>NIM</i>	Nuclear Instrument Module (standardisierte Module/Signale)
<i>NIM</i>	Normal Incidence Monochromator

<i>PC</i>	Personal Computer
<i>PC</i>	Post-Collision 6
<i>PES</i>	Photo-Emission Spectroscopy 1.5
<i>PSI</i>	Paul Scherrer Institut (5232 Villigen, Schweiz)
<i>RBS</i>	Rutherford Backscattering Spectrometry
<i>RGA</i>	Residual Gas Analyser / RestGasAnalysator 2.11
<i>sc</i>	einfach kubisches Gitter (simple cubic) 1
<i>SQUID</i>	Supraleitende Quanteninterferenzeinheit 1.3
<i>SRC</i>	Synchrotron Radiation Center (Stoughton, WI 53589-3097, USA)
<i>SSRL</i>	Stanford Synchrotron Radiation Lightsource
<i>STM</i>	Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscop) 1.1
<i>TDC</i>	Time to Digital Converter 2.7
<i>TSP</i>	Titan-Sublimationspumpe
<i>UHV</i>	Ultrahochvakuum (10^{-7} mbar bis 10^{-12} mbar)
<i>UPS</i>	Ultraviolet Photoemission Spectroscopy 1.5
<i>XPD</i>	X-ray Photoelectron Diffraction 4.2
<i>XPS</i>	X-ray Photoelectron Spectroscopy 1.5

Anhang B

Bandstruktur

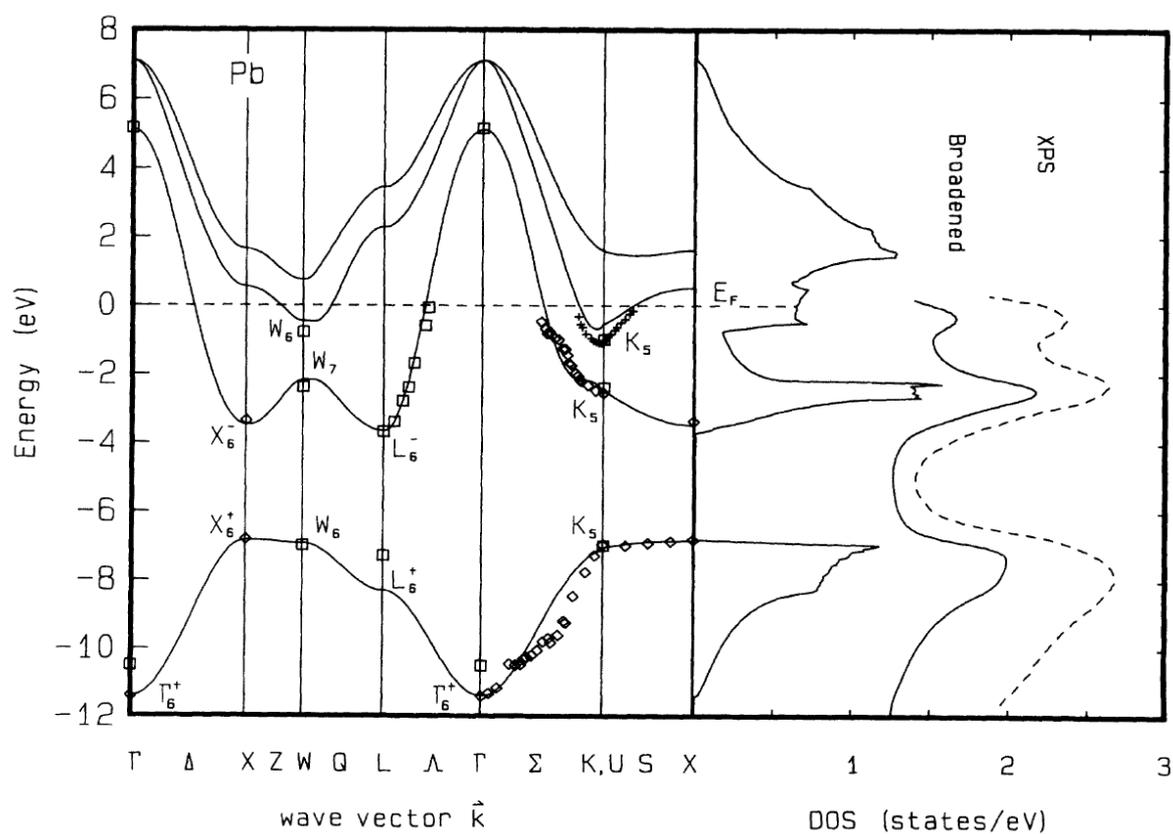


Abb. B.1: (Bulk-)Bandstruktur und DOS von Pb – entnommen aus Wuerde u. a. (1994).

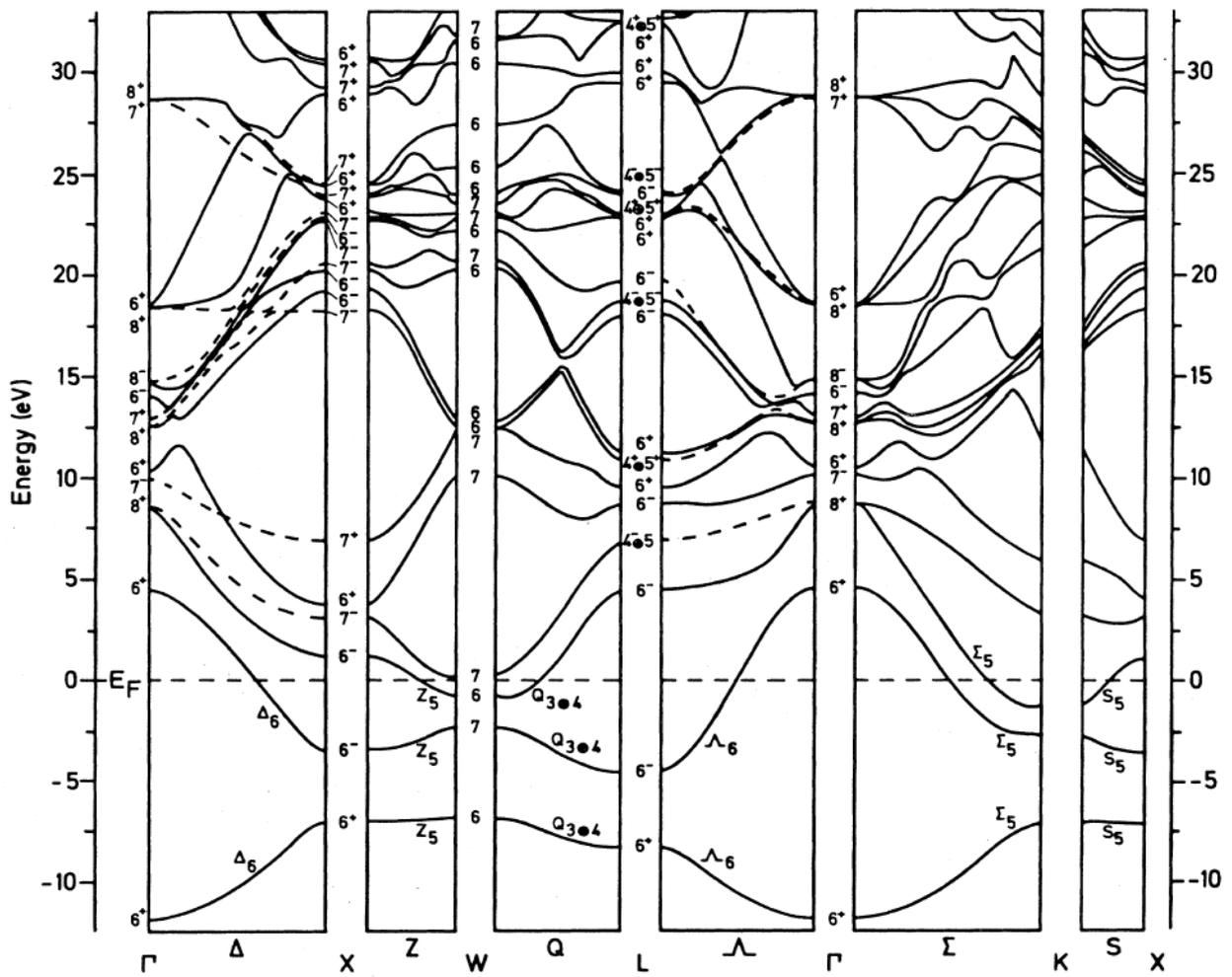


Abb. B.2: Selbstkonsistente relativistische Bandstruktur-Rechnung für Pb entlang charakteristischer Hochsymmetrierichtungen der Brillouin-Zone – Energien sind auf das Fermi-Niveau bezogen – entnommen aus Horn (1984)

Anhang C

Meßergebnisse

C.1 Pb(111)

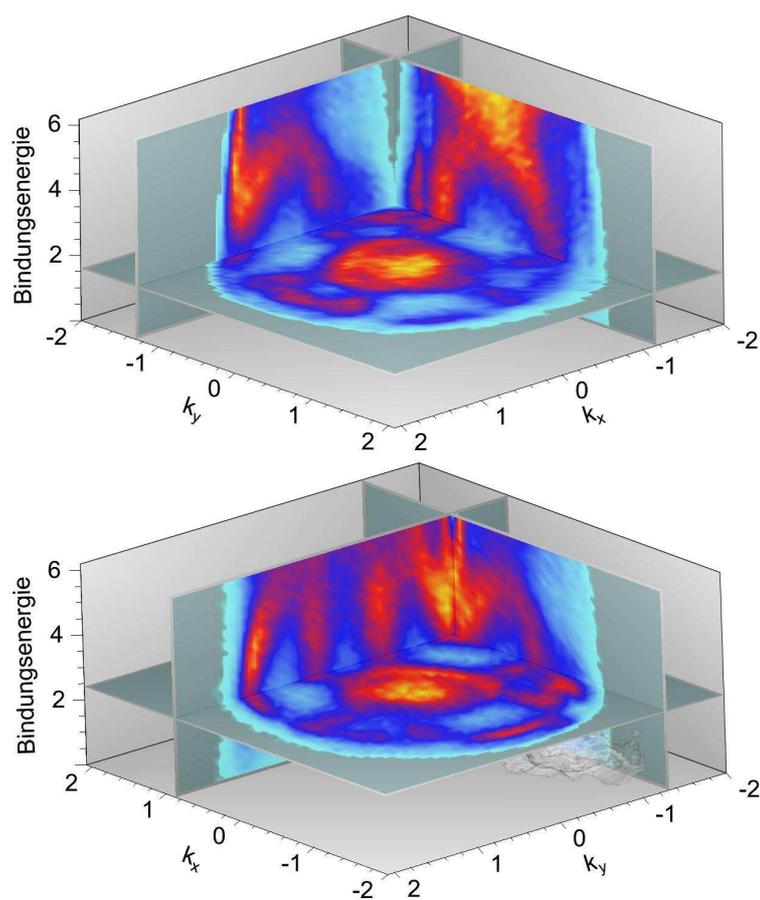


Abb. C.1: Pb(111) Parallelimpulse und Bindungsenergie mit verschiedenen Schnittebenen.

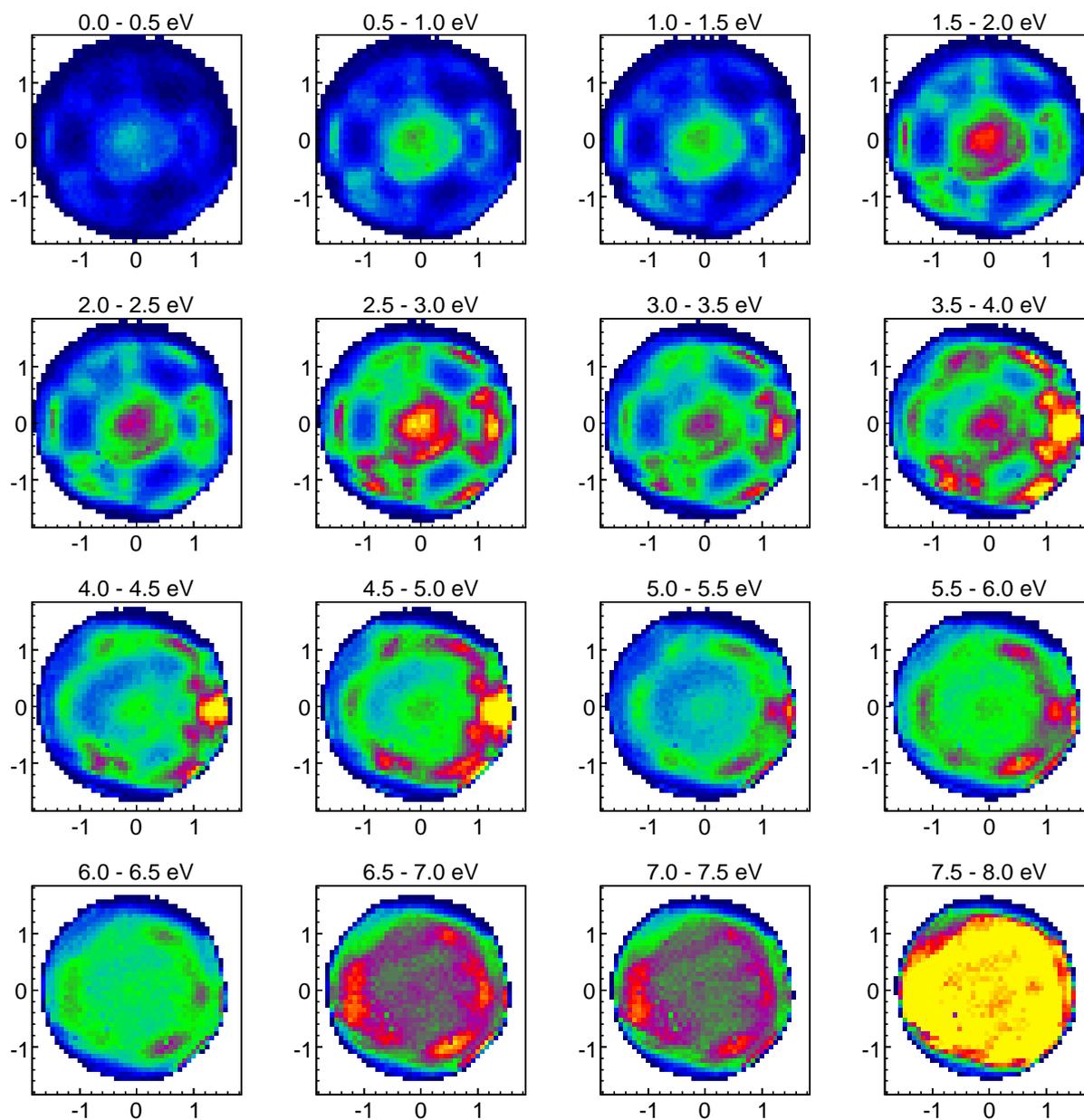


Abb. C.2: Pb(111) bei $h\nu = 25$ eV. Gezeigt sind in jedem Bild die Parallelimpulse k_x und k_y bei verschiedenen Bindungsenergien (in 0.5 eV-Schritten nach Bildbeschriftung). Die lineare Farbskala ist für alle Bilder gleich (von 0 bis 2000, vgl. z.B. Abb. 4.37 für vollständigere Achsenbeschriftungen).

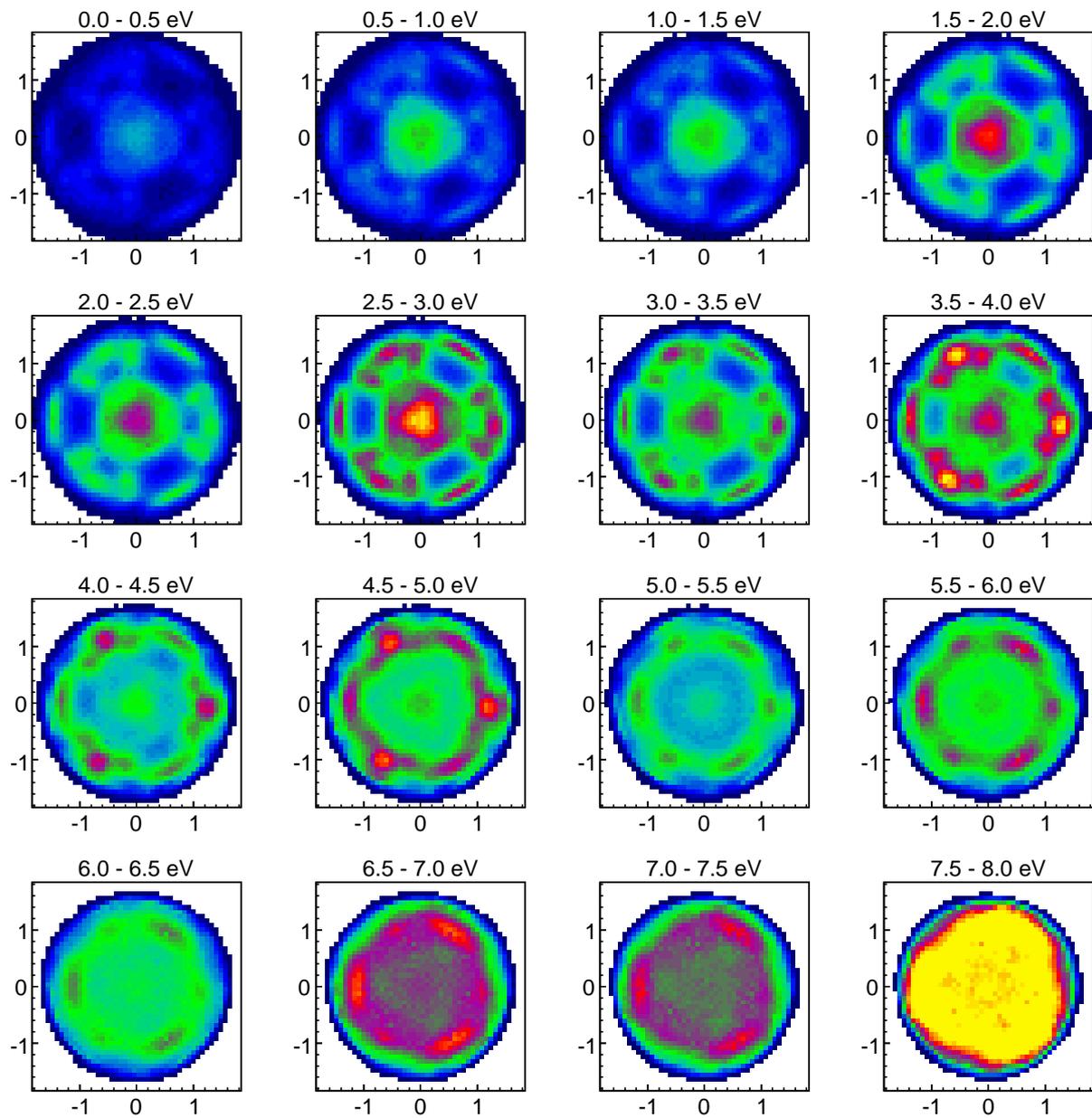


Abb. C.3: Wie Abbildung C.2 mit Symmetrisierung (vgl. Abb. 4.38 und 4.34 mit Texterläuterungen).

C.2 Bi(2212)

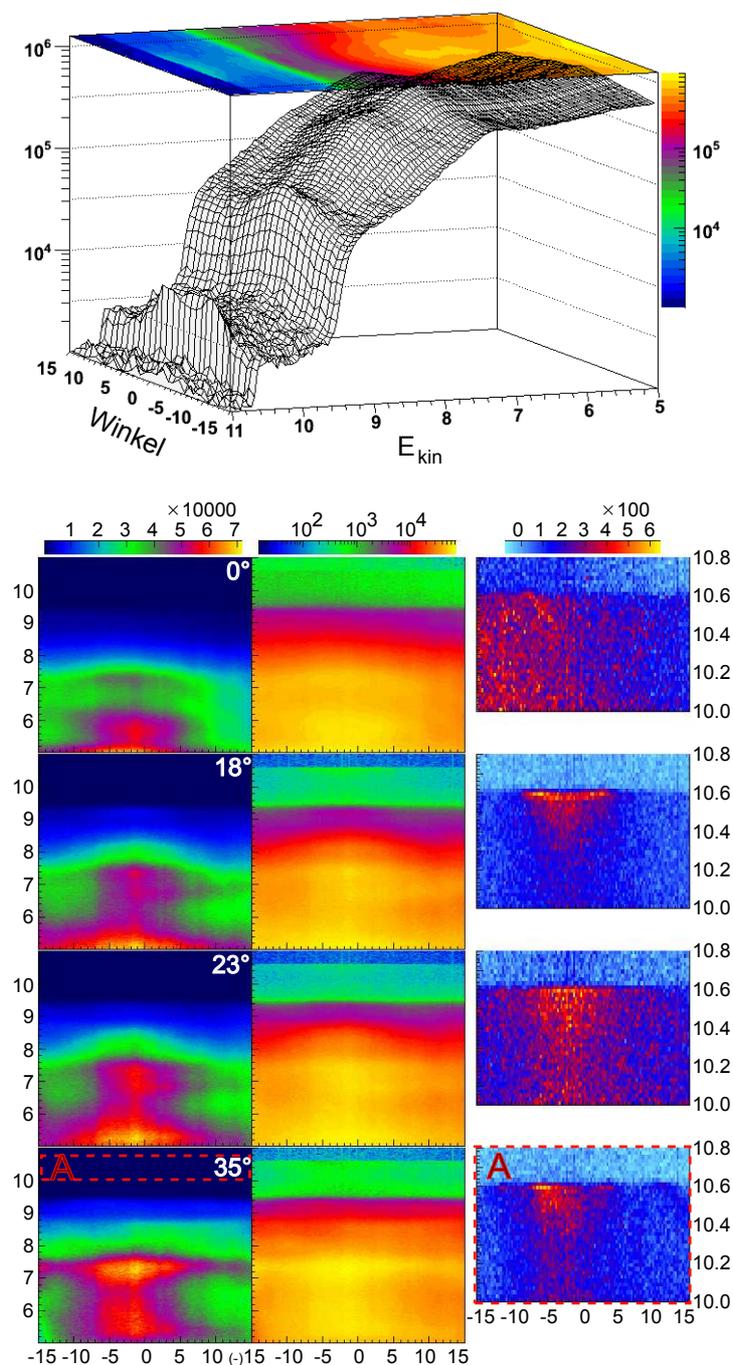


Abb. C.4: Bi-2212: eine Messung mit hemisphärischem Analysator (Scienta R4000) an einem Undulator-Strahlrohr (U1, SRC) bei $h\nu = 15 \text{ eV}$. Im oberen Bild ist für Messung bei $\theta = 18^\circ$ eine etwas andere Darstellung zur Betrachtung der Intensitätsgewichtung des Quasipartikel-Maximums und des Valenzbandemissionsanstiegs gewählt (gröberes binning).

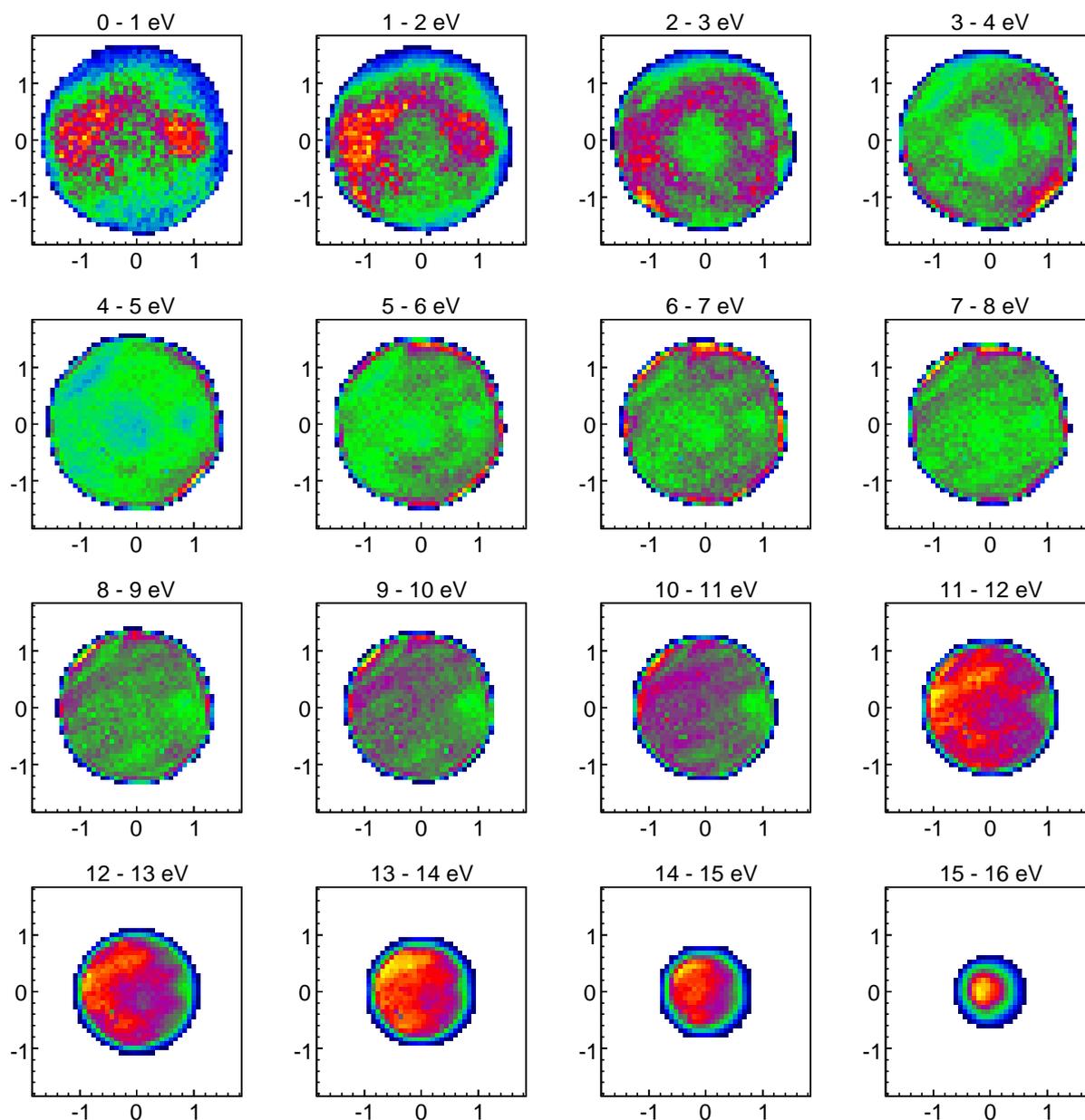
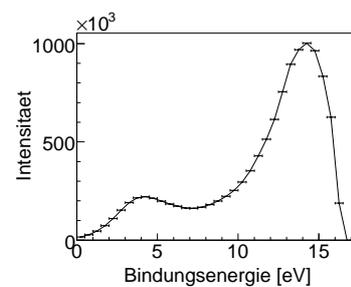


Abb. C.5: Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 21.22$ eV, Nov. 2008. Gezeigt sind in jedem Bild die Parallelimpulse k_x und k_y bei verschiedenen Bindungsenergien (in 1 eV-Schritten nach Bildbeschriftung). Die lineare Farbskala variiert für jedes Bild entsprechend der Intensitätsverteilung im Bild rechts (Maximum = gelb).



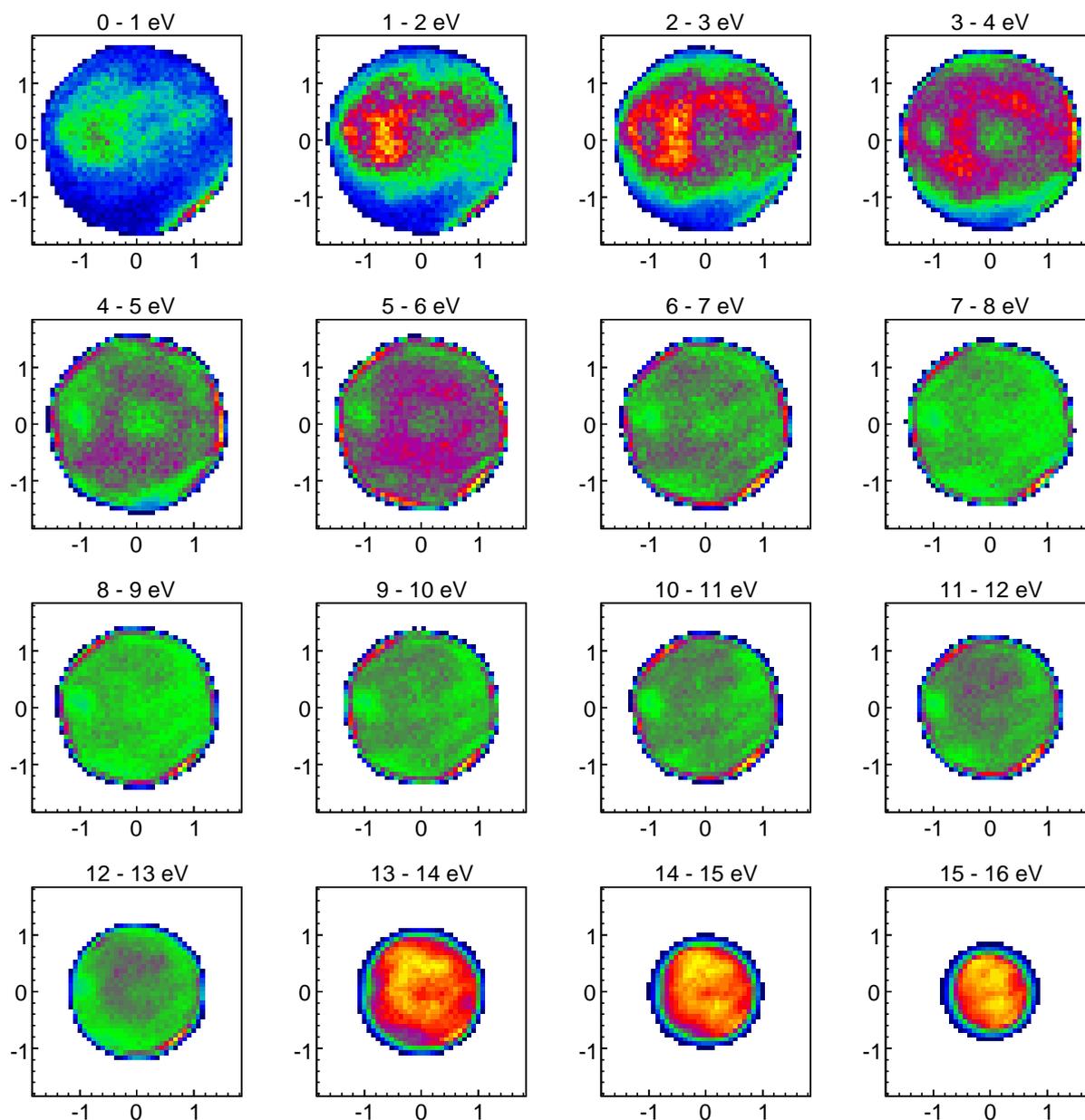
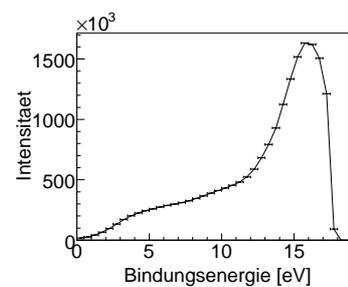


Abb. C.6: Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 22\text{ eV}$, Okt. 2009. Gezeigt sind in jedem Bild die Parallelimpulse k_x und k_y bei verschiedenen Bindungsenergien (in 1 eV-Schritten nach Bildbeschriftung). Die lineare Farbskala variiert für jedes Bild entsprechend der Intensitätsverteilung im Bild rechts (Maximum = gelb).



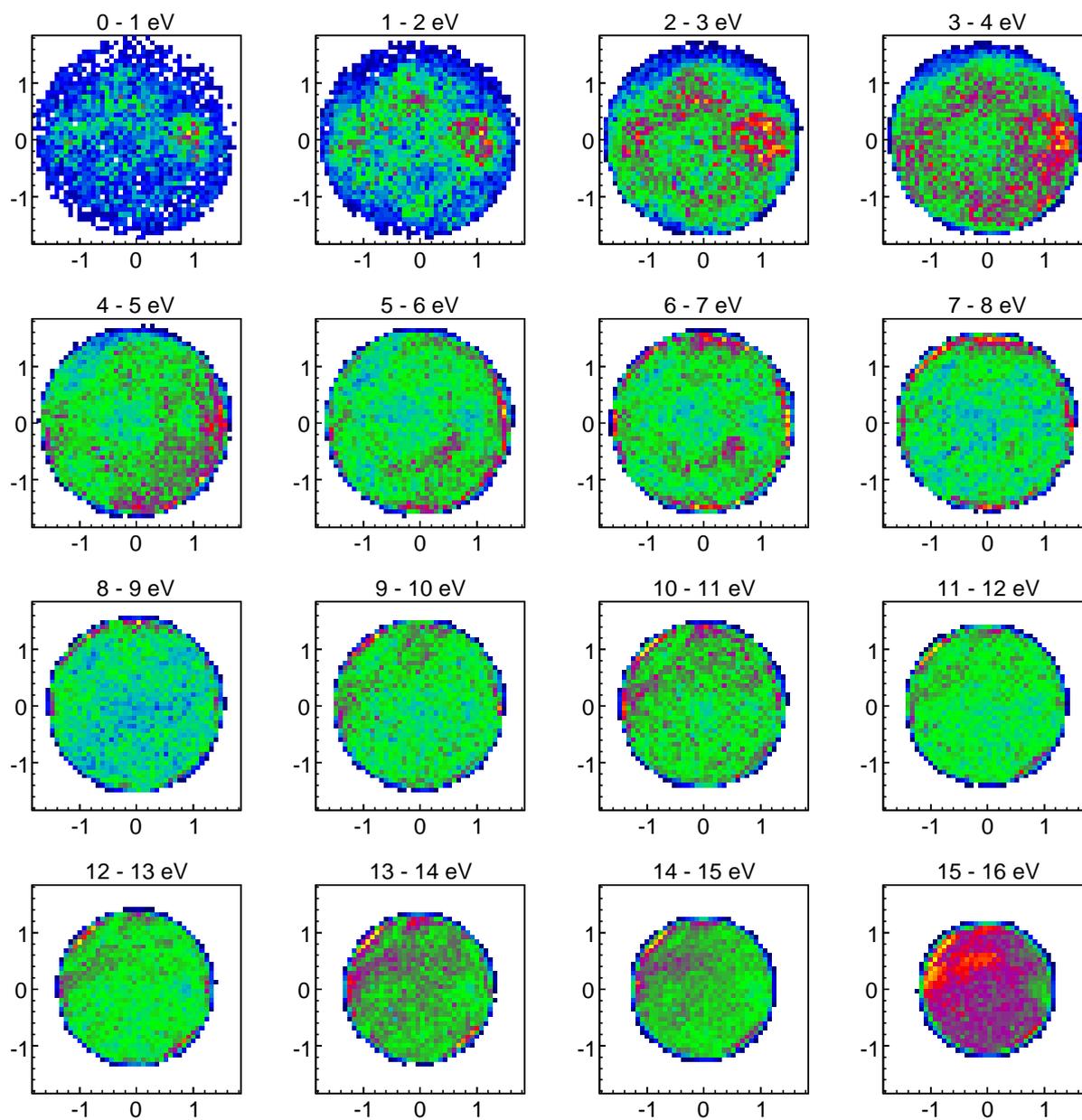
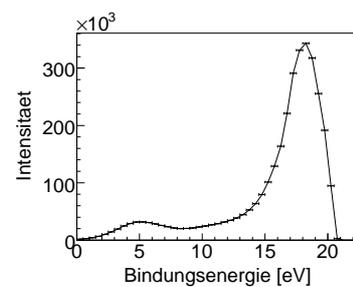


Abb. C.7: Pb-Bi(2212) bei $h\nu = 25$ eV, Nov. 2008. Gezeigt sind in jedem Bild die Parallelimpulse k_x und k_y bei verschiedenen Bindungsenergien (in 1 eV-Schritten nach Bildbeschriftung). Die lineare Farbskala variiert für jedes Bild entsprechend der Intensitätsverteilung im Bild rechts (Maximum = gelb).



Anhang D

Tabellen

Table 3.5 Superconducting properties of A15-type compounds^a.

Compound	N_c	r_A/r_B^b	$T_c(K)$	$H_{c2}(T)$	Θ_D (K)	γ (mJ/mole K ²)	$N(E_F)$ (states/atom eV)	E_g/kT_c	λ_{e-p}	μ^*
Nb ₃ Al	4.5	1.09	18.55	33	370	9.0	1.1	3.56–4.45	1.60	0.15
Nb ₃ Au	4	1.07	10.8		280	9.3	1.3		1.15	
Nb ₃ Ga	4.5	1.09	20.3	34		11.4	1.18	4.14	1.74	
Nb ₃ Ge	4.75	1.11	23.2	38	302	8.6	0.95	4.2	1.80	
Nb ₃ In	4.5	1.04	9.2							
Nb ₃ Ir	5	1.10	1.63		409	2.13	0.30			
Nb ₃ Os	5.75	1.10	0.96		378	2.34	0.33			
Nb ₃ Pt	6.25	1.05	9.8		350	5.36	0.75			
Nb ₃ Rh	6	1.11	2.4		398	2.6	0.37			
Nb ₃ Si	4.75	1.14	19			4.8	0.52		~1.0	
Nb ₃ Sn	4.75	1.04	18.0	29	290	13.1	2.2	4.26	1.30	0.16
V ₃ Al	4.5	0.94	9.6				1.2		0.87	
V ₃ Au	4	0.93	0.8		379	9.03	1.25			
V ₃ Ga	4.5	0.95	16.5	27	310	21.6	2.7	3.9–4.1	1.17	
V ₃ Ge	4.75	0.96	6.1		405	7.63	1.1		0.68	
V ₃ In	4.5	0.90	13.9							
V ₃ Ni	6.25	0.99	0.78							
V ₃ Os	5.75	0.96	5.15							
V ₃ Pd	6.25	0.95	0.08		400	5.0	0.7			
V ₃ Pt	6.25	0.96	3.2		511	7.19	1.0			
V ₃ Sb	5	0.91	0.8					0.37		
V ₃ Si	4.75	0.98	17.1	25	330	17.1	2.5	3.4–3.8	1.10	
V ₃ Sn	4.75	0.90	3.8		347	6.74	0.95		0.62	

Table 3.5 Superconducting properties of A15-type compounds^a.

Compound	N_c	r_A/r_B^b	$T_c(K)$	$H_{c2}(T)$	Θ_D (K)	γ (mJ/mole K ²)	$N(E_F)$ (states/atom eV)	E_g/kT_c	λ_{e-p}	μ^*
Ta ₃ Au	4	1.06	16							
Ta ₃ Ge	4.75	1.10	8							
Ta ₃ Pb	4.75	1.04	17							
Ta ₃ Sn	4.75	1.03	8.25							
Ti ₃ Ir	5.25	1.05	4.3		238	6.34	0.9			
Ti ₃ Pt	5.5	1.05	0.49		376	5.67	0.8			
Ti ₃ Sb	4.25	1.03	6.5				1.1			
Ti ₃ Sn	4	1.02	5.8							
Zr ₃ Au	3.25	1.17	0.92		310	4.48	0.65			
Zr ₃ Pb	4	1.19	0.76							
Zr ₃ Sn	4	1.18	0.85							
Cr ₃ Co	6.75	0.95	4.03							
Cr ₃ Ir	6.75	0.91	0.17		449	8.67	1.2			
Cr ₃ Os	6.5	0.91	4.03							
Cr ₃ Rh	6.75	0.91	0.07		460	8.65	1.0			
Cr ₃ Ru	6.5	0.90	3.3							
Cr ₃ Si	5.5	0.92	<1.2		720	2.75	0.4			
Mo ₃ Ge	5.5	1.02	1.43							
Mo ₃ Ir	6.75	1.03	8.8		325	3.34	0.5			
Mo ₃ Os	6.5	1.03	11.8							
Mo ₃ Pt	7	1.03	8.8							
Mo ₃ Re	6.25	1.03	14.9							
Mo ₃ Si	5.5	1.05	1.3							
Mo ₃ Tc	6.25	1.04	14.7							

^a Data from Ihara *et al.* (1987), Kwo *et al.* (1981), Moore *et al.* (1979), and Stewart *et al.* (1978).

^b The ratio of atomic radii.

Table 1.1 Superconducting properties of elements^{a,b}

Element	N_e	Crystal structure	Space group	T_c (K)	$\partial T_c / \partial P$ (10^{-6}K/bar)	H_c (mT)	Θ_D (K)	γ (mJ/mole K^2)	$\chi \cdot 10^6$ (cm^3/mole)	$N(E_F)$ (states/atom eV)	α	E_g/kT_c	λ_{e-p}	μ^*
Al	3	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	1.175	-25.5	10.4	420	1.35		0.21			0.38	
Am	6	A3' hep	$P6_3/mmc$	1.1										
Be	2	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.026			1440	0.21		0.03			0.23	
Cd	2	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.517	-18.2	2.8	209	0.69		0.11			0.38	
Ga	3	A11	$Cmca$	1.083	-18	5.92	325	0.60		0.09			0.40	
Hf	4	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.128	-26	1.3	252	2.21	70	0.34			0.34	
Hg(α)	2	A10	$R\bar{3}m$	4.154	-36.6	41.1	87	1.81		0.15			1.00	
In	3	A6 bet	$I4/mmm$	3.408	-39.1	28.1	109	1.67		0.21			0.69	
Ir	9	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	0.113		1.6	425	3.19	24	0.51		3.7	0.34	
La(α)	3	A3 hep	$P6_3/mmc$	4.88	190	80	151	9.8		0.88		3.7		
La(β)	3	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	6.00	113	160	139	11.3						
Lu	3	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.1		35								
Mo	6	A2 bcc	$Im\bar{3}m$	0.92	-1	9.6	460	1.83	89	0.28	0.37	3.4	0.35	0.09
Nb	5	A2 bcc	$Im\bar{3}m$	9.25	0 ± 3	206	276	7.8	212	0.91		3.6	0.85	
Os	8	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.66	-1.8	7	500	2.35	13	0.35	0.21		0.44	0.12
Pa	5	A6 bet	$I4/mmm$	1.4										
Pb	4	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	7.196	-38.6	80.3	96	3.1		0.28		3.7	1.55	0.15
Re	7	A3 hep	$P6_3/mmc$	1.697	-2.3	20	415	2.35	69	0.33	0.38	3.3	0.37	0.10
Rh	9	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	0.0003		0.005	480	4.9						
Ru	8	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.49	0 ± 0.3	6.9	580	2.8	39	0.43	0	3.5	0.47	0.15
Sn(α)	4	A4 bet	$Fd\bar{3}m$	3.722	-46.3	30.5	195	1.78		0.24			0.60	
Ta	5	A2 bcc	$Im\bar{3}m$	4.47	-2.6	83	258	6.15	162	0.77		3.5	0.75	
Tc	7	A3 hep	$P6_3/mmc$	7.80	-12.5	141	411	6.26	270	0.62		3.6	0.65	
Th	4	A1 fcc	$Fm\bar{3}m$	1.38	-17	16	165	4.32					0.53	
Ti	4	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.40	5.5	5.6	415	3.32	155	0.51			0.54	
Tl	3	A3 hep	$P6_3/mmc$	2.38	-23	17.8	78	1.47		0.18			0.80	
V	5	A2 bcc	$Im\bar{3}m$	5.40	11	141	383	9.82	300	1.31		3.4	1.0	
W	6	A2 bcc	$Im\bar{3}m$	0.015		0.12	383	0.90	53	0.15			0.25	
Zn	2	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.85	-24.7	5.4	310	0.66		0.10			0.38	
Zr	4	A3 hep	$P6_3/mmc$	0.61	-14	4.7	290	2.77	129	0.40	0		0.22	0.17

^a $N(E_F)$ is calculated from measured electronic specific heat coefficient using the relation $N(E_F) = 3\gamma/2\pi^2k^2$.

^b Computed mostly from Table IX (Gladstone, Jensen and Schrieffer, 1969), Table 4.1 (Vonsovsky, Izyumov and Kurmaev, 1982) and Table 3.3 (Ihara and Togano, 1987).

Abb. D.1: Entnommen aus Kinoshita (1990)

Naturkonstanten

c	Lichtgeschwindigkeit	299792458	m s^{-1}
G	Gravitationskonstante	$6.6726 \cdot 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$
e	Elementarladung	$1.60218 \cdot 10^{-19}$	$\text{C} = \text{A s}$
m_e	Elektronenmasse	$9.10938 \cdot 10^{-31}$	kg
m_p	Protonenmasse	$1836.15 \cdot m_e$	kg
h	Planck-Konstante ($\hbar = 2\pi\hbar$)	$6.6260755 \cdot 10^{-34}$	J s
F	Faraday-Konstante	96485.309	A s mol^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante	$6.02214 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
k_B	Boltzmann-Konstante	$1.38065 \cdot 10^{-23}$	J K^{-1}
R	Molare Gaskonstante ($R = N_A k_B$)	8.31447	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante	$8.8544 \cdot 10^{-12}$	$\text{A s V}^{-1} \text{m}^{-1}$
μ_0	Magnetische Feldkonstante	$4\pi \cdot 10^{-7}$	$\text{V s A}^{-1} \text{m}^{-1}$

Atomare Einheiten

Masse	m_e	Elektronenmasse	$9.10938 \cdot 10^{-31}$ kg
Ladung	e	Elementarladung	$1.60218 \cdot 10^{-19}$ C
Drehmoment	\hbar	Planck-Konstante/ 2π	$1.05457 \cdot 10^{-34}$ J s
Länge	a_0	Bohrradius (H-Atom)	$5.29177 \cdot 10^{-11}$ m
Geschwindigkeit	v_0	Elektron im H-Atom (Kreisbahnradius a_0)	$2.18769 \cdot 10^6$ m s^{-1}
Impuls	p_0	$= m_e v_0$	$1.99285 \cdot 10^{-24}$ kg m s^{-1}
Zeit	t_a	$= a_0/v_0$	$2.41888 \cdot 10^{-17}$ s
Frequenz	ν_a	$= v_0/(2\pi a_0)$	$6.57969 \cdot 10^{15}$ s^{-1}
Energie	E_A	$= e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0) = \alpha^2 m c^2$ $= 2I_p$ (H-Atom)	$4.35974 \cdot 10^{-18}$ J 27.2 eV
Wellenzahl	k_a	$= \alpha/(2\pi a_0) = 2\tilde{R}(\infty)$	$2.19475 \cdot 10^7$ m^{-1}
elektr. Feldstärke	E_a	$= e/(4\pi\epsilon_0 a_0^2)$	$5.14221 \cdot 10^{11}$ V m^{-1}
magn. Feldstärke	H_a	$= \hbar/(e a_0^2)$	$2.35052 \cdot 10^5$ T

Nützlich

	$\epsilon_0 \mu_0$	$= c^{-2}$
Energie	1 eV	$= 1.602 \cdot 10^{-12}$ erg $= 1.602 \cdot 10^{-19}$ J $= 1.96 \cdot 10^{-6}$ $\text{m}_0 c^2$ $= 2.418 \cdot 10^{14}$ Hz Frequenz $= 1240$ nm Wellenlänge $= 11605$ K Temperatur
Ladung	1 e	$= 1.602 \cdot 10^{-19}$ C $= 4.8 \cdot 10^{-19}$ (erg cm) $^{-1/2}$
Spannung	1 V	$= \text{J C}^{-1} = \text{kg m}^2 \text{A}^{-1} \text{s}^{-3}$
Druck	1 mbar	$= 100$ Pa $\approx \frac{3}{4}$ Torr

Vorsätze für dezimale Vielfache und Teile von Einheiten

Exa	10^{18}	E	Dezi	10^{-1}	d
Peta	10^{15}	P	Zenti	10^{-2}	c
Tera	10^{12}	T	Milli	10^{-3}	m
Giga	10^9	G	Mikro	10^{-6}	μ
Mega	10^6	M	Nano	10^{-9}	n
Kilo	10^3	k	Pico	10^{-12}	p
Hekto	10^2	h	Femto	10^{-15}	f
Deka	10	da	Atto	10^{-18}	a

Literaturverzeichnis

- [3mN] http://www.bessy.de/bit/bit_show_object.html.php?i_bit_id_object=167
- [Lau] <http://www.cmat.uni-halle.de/index.php.en?labor=1&stdcryst=1>
- [Cro] <http://www.cronologic.de>
- [XRa] <http://www.cxro.lbl.gov>
- [STM] <http://www.omicron.de>
- [Achar u. Barsch 1976] ACHAR, B. N. N. ; BARSCH, G. R.: Phonon Dispersion in V_3Si . In: *Phys. Stat. Sol. (b)* 76 (1976), Nr. 133, S. 133–143
- [Ali u. a. 1999] ALI, I. ; DÖRNER, R. ; JAGUTZKI, O. ; NÜTTGENS, S. ; MERGEL, V. ; SPIELBERGER, L. ; KHAYYAT, Kh. ; VOGT, T. ; BRÄUNING, H. ; ULLMANN, K. ; MOSHAMMER, R. ; ULLRICH, J. ; HAGMANN, S. ; GROENEVELD, K.O. ; COCKE, C.L. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Multi-hit detector system for complete momentum balance in spectroscopy in molecular fragmentation processes. In: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 149 (1999), March, Nr. 4, S. 490–500. – [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X\(98\)00916-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-583X(98)00916-1)
- [ALS] ALS: <http://www-als.lbl.gov/index.php/beamlines/beamlines-directory/123-932.html>
- [Aono u. a. 1981] AONO, M. ; HIMPSEL, F.J. ; EASTMAN, D.E.: Experimental Band Structure $E(k)$ of V_3Si by Angle-Resolved Photoemission. In: *Solid State Communications* 39 (1981), S. 225–228
- [Asensio u. a. 2003] ASENSIO, M.C. ; AVILA, J. ; ROCA, L. ; TEJEDA, A. ; GU, G.D. ; LINDROOS, M. ; MARKIEWICZ, R.S. ; BANSIL, A.: Emergence of multiple Fermi surface maps in angle-resolved photoemission from Bi-2212. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), January, Nr. 014519, S. 1–7. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.014519>
- [Ashcroft u. Mermin 2007] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, David N.: *Festkörperphysik*. 3. Auflage. Oldenburg Wissenschaftsverlag, 2007
- [Bell u. Marino 1989] BELL, G. B. ; MARINO, A. A.: Exposure system for production of uniform magnetic fields. In: *Journal of Bioelectricity* 8 (1989), Nr. 2, S. 147–158
- [Berakdar 1998] BERAKDAR, J.: Emission of correlated electron pairs following single-photon absorption by solids and surfaces. In: *Physical Review B* 58 (1998), October, Nr. 15, S. 9808–9816
- [Berakdar 1999] BERAKDAR, J.: What can we learn from double-electron emission by one circularly polarized photon? In: *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 32 (1999), Nr. L27. – <http://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/32/2/034>
- [Berglund u. Spicer 1964] BERGLUND, C.N. ; SPICER, W.E.: Photoemission Studies of Copper and Silver: Theorie / Experiment. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nr. A1030 / A1044. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A1030>
- [Berman u. MacDonald 1952] BERMAN, R. ; MACDONALD, D.K.C.: The thermal and electrical conductivity of copper at low temperatures. In: *Proc. Roy. Soc. A* 211 (1952), Feb., Nr. 1104, S. 122–128

- [Bethge u. a. 2004] BETHGE, K. ; GRUBER, G. ; STÖHLKER, T.: *Physik der Atome und Moleküle*. 2. Wiley-VCH and Berlin, 2004. – ISBN-13: 978-3-527-40463-6
- [Campuzano u. a. 2002] CAMPUZANO, J.C. ; NORMAN, M.R. ; RANDERIA, M.: Photoemission in the High T_C Superconductors. In: *arXiv: Cond-mat* (2002), September, Nr. 0209476 v1
- [Cederbaum u. a. 1997] CEDERBAUM, L.S. ; ZOBELEY, J. ; TARANTELLI, F.: Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters. In: *Physical Review Letters* 79 (1997), December, Nr. 4778-4781. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.4778>
- [Chainani u. a. 2000] CHAINANI, A. ; YOKOYA, T. ; KISS, T. ; SHIN, S.: Photoemission Spectroscopy of the Strong-Coupling Superconducting Transitions in Lead and Niobium. In: *Phys. Rev. Letters* 85 (2000), August, Nr. 9, S. 1966
- [Choy u. a.] CHOY, T.-S. ; NASET, J. ; CHEN, J. ; HERSHFELD, S. ; STANTON, C.: *A database of fermi surface in virtual reality modeling language (vrml)*. Bulletin of The American Physical Society, 45(1):L36 42, 2000, . – <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>
- [Damascelli u. a. 2003] DAMASCELLI, A. ; HUSSAIN, Z. ; SHEN, Z.X.: Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. In: *Reviews of Modern Physics* 75 (2003), S. 473–541
- [Demtroeder 2009] DEMTROEDER, Wolfgang: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. 5. Springer Verlag, 2009
- [Deutscher 1993] DEUTSCHER, G.: Short Coherence Length Superconductors and the Fermi Velocity Paradox. In: *Chinese Journal of Physics* 31 (1993), Dezember, Nr. 6-II, S. 805–812
- [Dietz u. Gerhardt 1978] DIETZ, E. ; GERHARDT, U.: Angular resolved photoelectron spectroscopy of copper. In: *J. Phys. F: Metal Phys.* 8 (1978), October, Nr. 10, S. 2213–2225. – <http://dx.doi.org/10.1088/0305-4608/8/10/021>
- [Dörner u. a. 2000] DÖRNER, R. ; MERGEL, V. ; JAGUTZKI, O. ; SPIELBERGER, L. ; ULRICH, J. ; MOSHAMMER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING., H.: Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: a 'momentum microscope' to view atomic collision dynamics. In: *Phys. Rep.* 330 (2000), S. 95–192
- [Elder 1947] ELDER, F. R.: Radiation from Electrons in a Synchrotron. In: *Physical Review* 78 (1947), June, S. 829. – Letters to the editor
- [Fominykh u. a. 2002] FOMINYKH, N. ; BERAKDAR, J. ; HENK, J. ; BRUNO, P.: Spectroscopy of the Electron-Electron Interaction in Solids. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), August, Nr. 086402, S. 1–4. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.086402>
- [Fominykh u. a. 2000] FOMINYKH, N. ; HENK, J. ; BERAKDAR, J. ; BRUNO, P. ; GOLLISCH, H. ; FEDER, R.: Theory of two-electron photoemission from surfaces. In: *Solid State Communications* 113 (2000), S. 665–669. – [http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00568-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00568-2)
- [Foucar 2008] FOUCAR, L.: *Auslese von Delaylinedetektoren mit Hilfe von Transientenrekordern*, Goethe Universität Frankfurt, Diss., 2008
- [Fournier u. a. 2010] FOURNIER, D. ; LEVY, G. ; PENNEC, Y. ; MCCHESENEY, J.L. ; BOSTWICK, A. ; ROTENBERG, E. ; LIANG, R. ; HARDY, W.N. ; BONN, D.A. ; ELFIMOV, I.S. ; DAMASCELLI, A.: Loss of nodal quasiparticle integrity in underdoped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. In: *Nature Physics* 6 (2010), October, Nr. 905-911
- [Gazier u. Prescott 1970] GAZIER, C. ; PRESCOTT, J.R.: Pairs of Photoemitted Elektrons from Potassium. In: *Physics Letters* 32A (1970), August, Nr. 6, S. 425–426
- [Gerthsen u. Vogel 1997] GERTHSEN, C. ; VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. 19. Springer Verlag, 1997
- [Goodman u. a. 1971] GOODMAN, W.L. ; WILLIS, W. D. ; VINCENT, D. A.: Quantized Flux States of Superconducting Cylinders. In: *Phys. Rev. B* 4 (1971), September, Nr. 5, S. 1530–1538. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.4.1530>

- [Goruganthu u. Wilson 1984] GORUGANTHU, R.R. ; WILSON, W.G.: Relative electron detection efficiency of micro-channel plates from 0-3 keV. In: *Rev. Sci. Instrum.* 55 (1984), Dezember, Nr. 12, S. 2030–2033
- [Gough u. a. 1987] GOUGH, C.E. ; COLCLOUGH, M.S. ; FORGAN, E. ; JORDAN, R. ; KEENE, M. ; MUIRHEAD, C ; RAE, I.M. ; THOMAS, N. ; ABELL, J.S. ; SUTTON, S.: Flux quantization in a high- T_C superconductor. In: *Nature* 326 (1987), April, Nr. 30, S. 855
- [Graf u. a. 2008] GRAF, J. ; GWEON, G.H. ; MCELROY, K. ; JOZWIAK, S.Y. Zhou C. ; ROTENBERG, E. ; BILL, A. ; SASAGAWA, T. ; EISAKI, H. ; UCHIDE, S. ; TAKAGI, H. ; LEE, D.-H. ; LANZARA, A.: A universal high energy anomaly in angle resolved photoemission spectra of high temperature superconductors - possible evidence of spinon and holon branches. In: *Condensed Matter* arXiv:cond-mat/0607319v2 (2008)
- [Gu u. a. 1995] GU, C. ; VEAL, B.W. ; LIU, R. ; PAULIKAS, A.P. ; KOSTIC, P. ; DING, H. ; CAMPUZANO, J.C. ; ANDREWS, B.A. ; BLYTH, R.I.R. ; ARKO, A.J. ; MANUEL, P. ; KAUFMAN, D.Y. ; LANAGAN, M. T.: Superconducting energy gap in $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ studied by photoemission spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), Nr. 2, S. 1397. – Rapid Communication
- [Harrison 1959] HARRISON, W.A.: Fermi Surface in Aluminum. In: *Phys. Rev.* 116 (1959), June, Nr. 3, S. 555–561
- [Hattass 2004] HATTASS, M.: *Koinzidenz-Spektroskopie an Oberflächen: Zwei-Elektronen-Photoemission von Cu(111)*. <http://www.atom.uni-frankfurt.de/publications/>, Institut für Kernphysik Frankfurt and J. W. Goethe-Universität Frankfurt, Diss., Mai 2004
- [Hattass u. a. 2008] HATTASS, M. ; JAHNKE, T. ; SCHÖSSLER, S. ; CZASCH, A. ; SCHÖFFLER, M. ; SCHMIDT, L. Ph. H. ; ULRICH, B. ; JAGUTZKI, O. ; SCHUMANN, F.O. ; WINKLER, C. ; KIRSCHNER, J. ; DÖRNER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Dynamics of two-electron photoemission from Cu(111). In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), April, Nr. 165432, S. 1–9. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.165432>
- [Hattass u. a. 2004] HATTASS, M. ; JALOWY, T. ; CZASCH, A. ; WEBER, Th. ; JAHNKE, T. ; SCHÖSSLER, S. ; SCHMIDT, L.Ph. ; JAGUTZKI, O. ; DÖRNER, R. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: A 2π spectrometer for electron-electron coincidence studies on surfaces. In: *Review of Scientific Instruments* 75 (2004), June, Nr. 7, S. 2373. – <http://link.aip.org/link/RSINAK/v75/i7/p2373/s1>
- [Havermeier u. a. 2010] HAVERMEIER, T. ; JAHNKE, T. ; KREIDI, K. ; WALLAUER, R. ; VOSS, S. ; SCHÖFFLER, M. ; SCHÖSSLER, S. ; FOUCAR, L. ; NEUMANN, N. ; TITZE, J. ; SANN, H. ; KÜHNEL, M. ; VOIGTSBERGER, J. ; MORILLA, J.H. ; SCHÖLLKOPF, W. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), April, Nr. 133401, S. 1–4. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.133401>
- [Hirsch 1989] HIRSCH, J.E.: Hole Superconductivity. In: *Physics Letters A* 134 (1989), January, Nr. 7, S. 451–455
- [Hirsch 2000] HIRSCH, J.E.: Superconductivity from undressing. In: *Physical Review B* 62 (2000), Dezember, Nr. 21, S. 14487–14497. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.14487>
- [Horn 1984] HORN, K.: Electronic energy bands of lead: Angle-resolved photoemission and band-structure calculations. In: *Physical Review B* 30 (1984), August, Nr. 4, S. 1711–1719
- [Huefner 2003] HUEFNER, Stefan: *Photoelectron Spectroscopy*. 3. Springer-Verlag, 2003. – ISBN 3-540-41802-4
- [Hunklinger 2007] HUNKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2007
- [IBM] IBM: *Image originally created by IBM Corporation*
- [Jacobi u. a. 1991] JACOBI, K. ; BERTOLO, M. ; GENG, P. ; HANSEN, W. ; SCHREINER, J. ; ASTALDI, C.: H_2O and the $CO + H_2O$ co-adsorbate on the Al(111) surface at low temperature. In: *Surface Science* 245 (1991), S. 72–84
- [Jagutzki 1994] JAGUTZKI, O.: *Entwicklung eines Rückstoßionenimpulsspektrometers zur Untersuchung der Dynamik in Heliumatomen*. Institut für Kernphysik Frankfurt, Goethe Universität Frankfurt, Diss., 1994

- [Jahnke u. a. 2004a] JAHNKE, T. ; CZASCH, A. ; SCHÖFFLER, M. ; SCHÖSSLER, S. ; KNAPP, A. ; KÄSZ, M. ; TITZE, J. ; WIMMER, C. ; KREIDI, K. ; GRISENTI, R. ; STAUDTE, A. ; JAGUTZKI, O. ; HERGENHAHN, U. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Experimental Observation of Interatomic Coulombic Decay in Neon Dimers. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), October, Nr. 163401. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.163401>
- [Jahnke u. a. 2010] JAHNKE, T. ; SANN, H. ; HAVERMEIER, T. ; KREIDI, K. ; STUCK, C. ; MECKEL, M. ; SCHÖFFLER, M. ; NEUMANN, N. ; WALLAUER, R. ; VOSS, S. ; CZASCH, A. ; JAGUTZKI, O. ; MALAKZADEH, A. ; AFANEH, F. ; WEBER, Th. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Ultrafast energy transfer between water molecules. In: *Nature Physics* 6 (2010), January, Nr. 139, S. 139–142
- [Jahnke u. a. 2004b] JAHNKE, T. ; WEBER, Th. ; OSIPOV, T. ; LANDERS, A.L. ; JAGUTZKI, O. ; SCHMIDT, L. ; COCKE, C.L. ; PRIOR, M.H. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; DÖRNER, R.: Multicoincidence studies of photo and Auger electrons from fixed-in-space molecules using the COLTRIMS technique. In: *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 141 (2004), September, S. 229–238. – <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2004.06.010>
- [Jensen u. a. 1989] JENSEN, E. ; BARTYNSKI, R.A. ; HULBERT, S.L. ; JOHNSON, E.D. ; GARRETT, R.: Line Narrowing in Photoemission by Coincidence Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Letters* 62 (1989), Nr. 1, S. 71–73
- [Jouaiti u. a. 1992] JOUAITI, A. ; MOSSER, A. ; ROMEO, M. ; SHINDO, S.: Background calculation for X-ray photoelectron spectra analysis. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 59 (1992), October, Nr. 4, S. 327–340. – [http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)87012-B](http://dx.doi.org/10.1016/0368-2048(92)87012-B)
- [Kinoshita 1990] KINOSHITA, K.: Crystal structures and properties of superconducting materials I. In: *Phase Transitions* 23 (1990), S. 73–250
- [Kittel 1988] KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 7. Oldenburg, 1988
- [Knapp u. a. 2002] KNAPP, A. ; KHEIFETS, A. ; BRAY, I. ; WEBER, Th. ; LANDERS, A. ; SCHÖSSLER, S. ; JAHNKE, T. ; NICKLES, J. ; KAMMER, S. ; JAGUTZKI, O. ; SCHMIDT, L. ; OSIPOV, T. ; RÖSCH, J. ; PRIOR, M. ; SCHMIDT-BÖCKING, H. ; COCKE, C.L. ; DÖRNER, R.: Mechanisms of Photo Double Ionization of Helium by 530 eV Photons. In: *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002), June, Nr. 033004, S. 1–4. – <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.033004>
- [Kneedler 1997] KNEEDLER, E.M. (Hrsg.): *Angle-Resolved Photoemission Study of Galena*. ALS Home Page, 1997. – <http://www.als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/Kneedler2.pdf>
- [Kouzakov u. Berakdar 2003] KOUZAKOV, K.A. ; BERAKDAR, J.: Photoinduced Emission of Cooper Pairs from Superconductors. In: *Phys. Rev. Lett* 91 (2003), August, Nr. 25, S. 257007–1
- [Kouzakov u. Berakdar 2007] KOUZAKOV, K.A. ; BERAKDAR, J.: Mechanisms of superconductivity studied by two-particle emission. In: *Journal of Electron Spectroscopy a. R. Phen.* 161 (2007), S. 121–124
- [Koyama u. Smith 1970] KOYAMA, R. Y. ; SMITH, N. V.: Photoemission Properties of Simple Metals. In: *Physical Review B* 2 (1970), June, Nr. 8, S. 3049–3059
- [Lara-Limon u. a. 1996] LARA-LIMON, L. ; MEYER, U. ; JAGUTZKI, O. ; SPIELBERGER, L. ; ULLMANN-PFLEGER, K. ; RÜSCHMANN, G. ; MEUTER, W. ; WALDSCHMIDT, M. ; ZANGER, E. ; SCHMIDT-BÖCKING, H.: Weiterentwicklung eines ortsaufösenden Multichannel-Plate Detektors auf Basis der Delay-Line Methode. In: *IKF-Jahresbericht* (1996). – Institut für Kernphysik Frankfurt
- [Lauter 2007] LAUTER, Inka: *Koinzidenz-Spektroskopie an Hochtemperatursupraleitern: Zwei-Elektronen-Photoemission von $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$* . Max-von-Laue-Str. 1 and 60438 Frankfurt, IKF and Goethe Universitaet Frankfurt, Diplomarbeit, Dezember 2007
- [Meissner u. Ochsenfeld 1933] MEISSNER, W. ; OCHSENFELD, R.: Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. In: *Naturwissenschaften* 21 (1933), November, Nr. 44, S. 787–788
- [Miller u. a. 1997] MILLER, T. ; HANSEN, E.D. ; MCMAHON, W.E. ; CHIANG, T.-C.: Direct transitions, indirect transitions, and surface photoemission in the prototypical system Ag(111). In: *Surface Science* 376 (1997), S. 32–42. – [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)01402-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(96)01402-1)

- [Millunchick] MILLUNCHICK: *Electrochemical etching of ultrasharp tungsten STM tips.* – <http://www.mse.engin.umich.edu/research>
- [Munoz-Navia u. a. 2009] MUNOZ-NAVIA, M. ; WINKLER, C. ; PATEL, R. ; BIRKE, M. ; SCHUMANN, F.O. ; KIRSCHNER, J.: Electron pair emission from a W(001) surface: photon versus electron excitation. In: *J. Phys.: Condensed Matter* 21 (2009), July, Nr. 355003. – <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/35/355003>
- [Panaccione 2005] PANACCIONE, G.: High-energy photoemission in silver: resolving d and sp contributions in valence band spectra. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005), April, S. 2671–2679
- [Penn 1987] PENN, D. R.: Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. In: *Physical Review B* 35 (1987), Januar, Nr. 2, S. 482–486
- [Petek u. a. 2000] PETEK, H. ; NAGANO, H. ; WEIDA, M.J. ; OGAWA, S.: The role of Auger decay in hot electron excitation in copper. In: *Chemical Physics* 251 (2000), Nr. 71, S. 71–86
- [Photonics] PHOTONICS: *MCP*. Technical Papers and Presentations, . – <http://www.photonis.com/industryscience>
- [Rayne 1956] RAYNE, J.A.: The heat capacity of copper below 4.2K. In: *Austral. J. Phys.* 9 (1956), S. 189–197
- [Reinert u. a. 2000] REINERT, F. ; NICOLAY, G. ; ELTNER, B. ; EHM, D. ; SCHMIDT, S. ; HUEFNER, S.: Observation of a BCS Spectral Function in a Conventional Superconductor by Photoelectron Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Letters* 85 (2000), October, Nr. 18, S. 3930–3933
- [R.Gotter u. a. 2009] R.GOTTER ; PIEVE, F. ; OFFI, F. ; RUOCCO, A. ; VERDINI, A. ; YAO, H. ; BARTYNSKI, R. ; STEFANI, G.: M3M45M45 Auger lineshape measured from the Cu(111) surface: Multiplet term selectivity in angle-resolved Auger-photoelectron coincidence spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), Nr. 075108
- [Riessen u. a. 2010] RIESSEN, G.v. ; WEI, Zheng ; DHAKA, R. ; WINKLER, C. ; SCHUMANN, F. ; KIRSCHNER, J.: Direct and core-resonant double photoemission from Cu(001). In: *J. Phys.: Condensed Matter* 22 (2010), Nr. 9
- [RoentDek] ROENTDEK: *Delay-Line Anode.* – <http://www.roentdek.com/>
- [Schlichting u. Menzel 1993] SCHLICHTING, H. ; MENZEL, D.: Techniques for attainment and control and calibration of cryogenic temperatures at small single-crystal samples under ultrahigh vacuum. In: *Rev. Sci. Instrum.* 64 (1993), July, Nr. 7, S. 2013–2022
- [Schmeisser u. a. 1985] SCHMEISSER, D. ; GREUTER, F. ; PLUMMER, E. ; FREUND, H.: Photoemission from Ordered Physisorbed Adsorbate Phases: N_2 on Graphite and CO on Ag(111). In: *Phys. Rev. Letters* 54 (1985), Nr. 19, S. 2095
- [Schumann u. a. 2008] SCHUMANN, F.O. ; FOMINYKH, N. ; WINKLER, C. ; KIRSCHNER, J.: Electron pair emission from a Cu(111) surface upon photon absorption. In: *Physical Review B* 77 (2008), June, Nr. 235434
- [Schumann u. a. 2009] SCHUMANN, F.O. ; WINKLER, C. ; KIRSCHNER, J.: Sensing the electron-electron correlation in solids via double photoemission. In: *Phys. Status Solidi B* 246 (2009), Nr. 7, S. 1483–1495
- [Shin u. a. 2004] SHIN, J. ; KALININ, S.V. ; LEE, H.N. ; CHRISTEN, H.M. ; MOORE, R.G. ; PLUMMER, E.W. ; BADDORF, A.P.: Surface stability of epitaxial $SrRuO_3$ thin films in vacuum. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), December, Nr. 12, S. 3447–3450. – colored version: http://nanotransport.ornl.gov/NanoTransport_timeline.html
- [Shirley 1972] SHIRLEY, D.A.: High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. In: *Physical Review B* 5 (1972), June, Nr. 12, S. 4709–4714
- [SLS u. PSI] SLS ; PSI: <http://www.psi.ch/sls/sis/sis>.
- [SRC] SRC: http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_062.pdf. Synchrotron Radiation Center, . – http://www.src.wisc.edu/facility/list/Port_011.pdf
- [Staudte 2005] STAUDTE, A.: *Subfemtosecond Electron Dynamics of H2 in Strong Fields*, IKF and Goethe Universität Frankfurt, Diss., 2005

- [Tombouliau u. Hartman 1956] TOMBOULIAN, D. H. ; HARTMAN, P. L.: Spectral and Angular Distribution of Ultraviolet Radiation from the 300-MeV Cornell Synchrotron. In: *Physical Review* 102 (1956), June, Nr. 6, S. 1423–1447
- [Townsend u. Sutton 1962] TOWNSEND, P. ; SUTTON, J.: Investigation by Electron Tunneling of the Superconducting Energy Gaps in Nb and Ta and Sn and Pb. In: *Physical Review* 128 (1962), October, Nr. 2, S. 591–595
- [Voss 2004] VOSS, S.: *Orientierungseffekte bei der Doppelionisation von kleinen Molekülen*, IKF and Goethe Universität Frankfurt, Diplomarbeit, 2004
- [Wuerde u. a. 1994] WUERDE, K. ; MAZUR, A. ; POLLMANN, J.: Surface electronic structure of Pb(001) and Pb(110) and Pb(111). In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), March, Nr. 11, S. 7679–7687
- [Ziman 1999] ZIMAN, John M.: *Prinzipien der Festkörpertheorie*. Harri Deutsch, 1999
-

Tabellenverzeichnis

1.1	Charakteristische Eigenschaften der kubischen Gitter: sc = einfach kubisch (simple cubic), bcc = raumzentriert (body-centered cubic), fcc = flächenzentriert (face-centered cubic), a bedeutet die Kantenlänge des Würfels (vgl. Abb. 1.2)	7
1.2	Auswahl von relevanten Parametern der untersuchten Supraleiter.	26
2.1	Brillanz $\left[\frac{\text{Photonen}}{\text{mrad}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot 0.1\%(\Delta E/E)} \right]$ verschiedener Lichtquellen.	80
2.2	Auswahl von relevanten Parametern der verwendeten Strahlrohre.	84
2.3	Vergleich der Saugleistung verschiedener Getterpumpengrößen der SAES MK5-Serie.	92
2.4	Vergleich der Systemausstattung der verwendeten Aufbauten. Die Einfallswinkel sind zur Normalen angegeben.	99
4.1	Ausgewählte Beispiele für die ungefähre Eindringtiefe in Angström (Intensitätsabfall auf 1/e). [XRa]	113
4.2	Werte in Nanometer für die Eindringtiefe z_p von Licht in Silber für verschiedene Anregungsenergien und Einfallswinkel (90° entspricht der Normalen; bei der Eindringtiefe ist die Intensität auf den Wert 1/e der Ausgangsintensität abgefallen). [XRa]	128

Personen- und Sachregister

- 3D-ARPES, [62](#)
- 6way-Kammer, [98](#)

- Abgasrate, [89](#)
- Abtasttheorem, [216](#)
- Aktivkohle, [95](#)
- ALS, Advanced Light Source, [78](#), [81](#), [82](#)
- Anfangszustand, [34](#), [41](#)
- Annealing, [61](#), [124](#)
- Anregung, [34](#)
- Antimetrische Funktion, [17](#)
- ARPES, [33](#), [62](#)
 - 3D, [62](#)
- ARUPS, [33](#)
- Atomdichte, [22](#)
- Auflösung, [123](#)
- Auger-Prozeß, [147](#), [169](#)
- Ausheilungsphase, [124](#)
- Ausheizen, [90](#)
- Austrittsarbeit, [124](#)
- Austrittsspalt, [200](#)

- Bändermodell, [34](#)
- Badkryostat, [54](#)
- Bandemissionsverbreiterung, [128](#)
- Bandstruktur, [18](#), [39](#)
- Bardeen, John 1908-1991, [23](#)
- bcc, [7](#)
- Beamline, [80](#)
- Beamlines, [82](#)
- Becquerel, A.E. 1820-1891, [3](#)
- Bending magnet, [79](#)
- Berakdar, Jamal, derzeit MPI Halle, [85](#)
- BESSY, Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, [81–83](#), [86](#)
- Bindungsenergie, [13](#)
- Blei
 - Atomdichte, [22](#)
 - Elektronenkonzentration, [26](#)
 - Fermi-Wellenvektor, [29](#)
 - Kohärenzlänge, [22](#)
 - Struktur, [10](#)
- Bose, Satyendranath 1894-1974, [24](#)
- Bose-Einstein-Kondensation, [24](#)
- Bose-Einstein-Statistik, [24](#)
- Bosonen, [24](#)

- Bothe, Walter 1891-1957, [3](#)
- Braggbedingung, [38](#)
- Bravaisgitter, [7](#)
- Bremsstrahlung, [77](#), [78](#)
 - spektrale Verteilung, [79](#)
- Brillianz, [80](#)
- Brillouin-Zone, [9](#), [10](#), [17](#)
- Brogie, Louis-Victor de 1892-1987, [66](#)
- Buckets, [82](#)
- Bulk, [34](#)
- Bunch, [78](#)

- Calutron, [77](#)
- CFD, [76](#)
- CFD-Algorithmus, [76](#)
- Channeltron, [87](#)
- Cleaving Pin, [98](#), [192](#)
- CMA, cylindrical mirror analyser, [85](#)
- Constant Fraction Diskriminator, [76](#)
- Cooper, Leon N. 1930, [23](#)
- Cooper-Paar, [24](#)
 - Dichte, [27](#)
- Cooper-Paar-korrelierte Emission, [169](#)
- Cooper-Paare
 - Anregung, [44](#)
 - Anzahl, [26](#)
 - Impulsaustausch im Kristall, [47](#)
 - Photoemission , [44](#)
- Core level, [13](#)
- Coulombfeld, [13](#)
- Cryopanel, [94](#)

- Dampfdruck, [95](#)
- Dampfdruckkurven, [96](#)
- Dark counts, [104](#)
- Datenanalyse, [103](#)
- Datenaufnahme, [75](#)
- Davisson, Clinton Joseph 1881-1958, [66](#)
- Dead time, [104](#)
- Delay-Line Anode, [64](#), [65](#)
- Density Of States, [16](#)
- Desorptionsrate, [89](#)
- DESY
 - Deutsches Elektronen-Synchrotron, [82](#)
 - DORIS III, [79](#)
 - HASYLAB, [82](#)

- Detektor, 63
 Dichte (Pb), 26
 Die Wahl der Probe, 139
 Dipol-Magnet, 79
 Direct Transition, 147
 Dispersion, 64, 66
 Dispersionsrelation, 14
 Doppelereignis, 108
 DORIS III, DESY, 79
 DPE, 34
 Drehschieberpumpe, 88
 Drei-Stufen-Modell, 33
 Driftgeschwindigkeit, 27
 Dunkelrate, 104
 Durchflußkryostat, 54

 EDC, 62
 EDJDOS, 130
 Eindringtiefe für Silber, 128
 Einheitszelle, 9
 Eintrittsspalt, 200
 Elektronendichte, 21
 Elektronengas
 fast freies, 17
 freies, 13
 Elektronenkonzentration, 26
 Elektronenvervielfacher, 63
 Elektropolitur, 90
 Endzustand, 34, 41
 Energieeigenwerte, 15
 Energielücke, 24
 Energieverteilungskurve, EDC, 62
 Escape Cone, 35
 Eulersche Formel, 15
 Event-mixing, 187

 Faraday-Becher, 87
 Fast freies Elektronengas, 17
 fcc, 7
 FEG, 13
 Feinvakuum, 88
 Fermi-Energie, 17, 28
 Fermi-Fläche, 28
 Fermi-Kante, 28, 123, 124
 Fermi-Teilchen, 24
 Fermi-Verbreiterung, 124
 Fermionen, 24
 Feynman-Diagramm, 24
 Filter, 120
 Final state, Endzustand, 41
 Flußschläuche, 23
 Fluchtkegel, 35
 Flugzeitbreite, 70, 109
 Flugzeiten, 103
 Flux, Photonenfluß, 82
 Fourier-Raum, 9
 Freies Elektronengas, 13

 Gap, 24
 Gasttheorie, 56
 Gegenheizung, 55
 Germer, Lester Halbert 1896-1971, 66
 Getterpumpe, 87
 Ginzburg, Vitali 1916-2009, 23, 80
 Gittervektoren, 10, 128
 Gummihammer, 200

 Hallwachs, Wilhelm 1859-1922, 3, 33
 Harrison, Walter A., 29
 HASYLAB, DESY, 82
 Heber, 55
 Heliumlampe, 86
 Helmholtz-Spulen, 70, 208
 Hertz, Heinrich 1857-1894, 3
 Hertzscher Dipol, 77
 Hexanode, 65
 Hitzeschild, 55
 Hochvakuum, 88
 Hot-Spot, 108
 Hydrocarbons, 96

 ICD, 46
 Idealer Leiter, 21
 IKF-Kammer, 87
 Impulsaustauschvektoren, 34
 Impulsraum, 8
 Indirect Transition, 147
 Induktionsgesetz, 21
 Initial state, Anfangszustand, 41
 Inneres Potential, 28
 Insertion Device, 80
 Interlock, 93
 Ionengetterpumpe, 92
 Ionenpumpstrom, 93
 Isolator, 19
 Isotopenverteilung, 89
 Isotopieeffekt, 25

 Josephson, Brian 1940, 25
 Josephson-Effekt, 25

 Kühlfalle, 91
 Kühlleistung, 58
 Kaltkopf, 54
 Kammerlingh Onnes, Heike 1853-1926, 20
 Kanalelektronenvervielfacher, 87
 Kathodenstrahlröhre, 77
 KER, Kinetic Energy Release, 206
 Kicker, 78
 Knudsenströmung, 88
 Kohärenzlänge, 22, 23
 Korrelationsloch, 205
 Korrelationsraum, 3, 172
 Kouzakov, Konstantin A., derzeit MPI-Halle, 85
 Kovalente Bindung, 13

- Kristallstruktur, 10
Kristallsysteme, 7
Kritische Magnetfeldstärke, 27
Kritische Stromdichte, 27
Kryokondensation, 95
Kryopumpe, 87, 95
Kryosorption, 95
Kryostat, 87
Kryotasse (Cryopanel), 94
- Landau, Lew 1908-1968, 23
Lasersysteme, 85
Laue Aufnahme, 101
Laue-Verfahren, 8
Lecherleitung, 65
Leck, 89
Lecksuche, 87
LEED, 8
Leitungsband, 13, 18
Leitungselektron, 13
Leitungselektronendichte, 174
Lenard, Philipp 1862-1947, 3
Listmode-Verfahren, 103
LMF, .lmf listmode file, 103
Loch-Supraleiter, 25
Lochsupraleiter, 139
London
 Eindringtiefe, 21, 22, 27
 Fritz 1900-1954, 21
 Gleichungen, 21
 Heinz 1907-1970, 21
Lorentz-Transformation, 79
Lorentzkraft, 80, 208
- Magnesiumfluoridfilter, 121
Magnetfeld, 70
Magnetfeldstärke v. Spulen, 71
Manhattan Projekt, 77
Manipulator, 87
Massenspektrometer, 87
Materiewellen, 66
Maxwellsche Gleichungen, 21
McMillan, Edwin 1907-1991, 77
MCP, 63
MCP-Effizienz, 174
MDC, 62
Meißner, Walther 1882-1974, 20
Meißner-Ochsenfeld-Effekt, 20, 208
Membranpumpe, 88
Metallische Bindung, 13
Microchannel Plate, 63
Millerschen Indizes, 11
Mittlere freie Weglänge, 127
Molares Volumen (Pb), 26
Molekularströmung, 88
Molybdädisulfid, 65
Motz, Heinz, 80
- Muffin-tin-zero, 17
- NaF, 56
NEG-Pumpe, 91
NIM, 76
NIM, Monochromator, 82
Nuclear Instrumentation Method, 76
- Ochsenfeld, Robert 1901-1993, 20
Onnes, Heike Kamerlingh 1853-1926, 3
Ordnungsparameter, 24
Ortsbild, 107
Ortsraum, 8
- Paaremission
 echte, 171
 zufällige, 171
Paarphotoemission, 34
Parallelepiped, 9, 10
Pauli, Wolfgang 1900-1958, 24
Pauli-Prinzip, 13, 24
PC, Post-Collision, 205
Penning-Meßzelle, 87
Periodisches Zonenschema, 12
Permeabilität, 20
PES, 33
Phasenübergang, 20, 24
Phononenkopplung, 25
Phononenschwingung, 25
Phononenstöße, 34
Photoelektronenvervielfacher, 63
Photoemission, 33
Photoemissionsanalysatoren, 62
Photoemissionsspektroskopie, 33
Photomultiplier, 63
Photonenfluß, 82, 85
Physisorption, 93
Pinningzentren, 23
Pirani-Meßzelle, 87
Polaron, 25
Post-Collision, 205
Potential-korrelierte Emission, 169
Probentransfersystem, 88
Pulsbreitenanalyse, 207
Punktsymmetrie, 10
- Quad-Anode, 108
Quasi-Teilchen, 24
- Röntgenstrahlbeugung, 38
Rastertunnelmikroskop, 8
Raumgruppen, 7
RBS, Rutherford Backscattering, 99
Reaktionsmikroskop, 9
Real time, 104
Reduziertes Zonenschema, 38
Relativistischer Faktor, 79

- Resortierungsalgorithmus, 108
- Restgaszusammensetzung, 89
- Reziprokes Gitter, 9
- RGA, Massenspektrometer, 87
- Rhomboeder, 10
- Rutherford-Backscattering-Spectrometry, 101
- sc, 7
- Schrödinger-Gleichung, 14
- Schrieffer, J. Robert 1931, 23
- Scrollpumpe, 88
- Shirley, D. A., 118
- Shubnikov-Phase, 23
- Sichtflansch, 88
- Signalauskopplung, 66
- SimIon 7 software, 68, 209
- SLS, Swiss Light Source, 82
- Spatprodukt, 9
- Speicherringstruktur, 79
- Spektrometer, 66
 - Simulation, 68
 - Skizze, 67
- Sprungtemperatur, 23
- SQUID, 25
- SRC, Synchrotron Radiation Center, 82
- SSRL, 78
- Startsignal, 111
- Steibel-Resonanz, 106
- STM, 8
- Strahlleistung bewegter Ladung, 78
- Strahlrohre, 82
- Stromdichte, 21
- Supraleitende Kristallproben, 61
- Supraleiter
 - I. Art, 22
 - II. Art, 22
- Supraleitung, 20
- Surface, 34
- Suszeptibilität, 20
- Sweep, 126
- Symmetrische Funktion, 17
- Synchrotrone, 82
- Synchrotronstrahlung, 77
- TDC, 75
- Thermocouple, 92
- Threshold level, 111
- Tiefe Temperaturen, 54
- Time to Digital Converter, 75
- Titan-Sublimationspumpe, 94
- Top-Off Injektion, 78, 201
- Toroid, 79
- Totzeit, 205
 - elektronische, 104
- Transienten, 75
- Transientenrekorder, 75
- Transport, 34
- Trigger, 111
- TSP, 87, 94
- Turbomolekularpumpe, 86
- Twisted Pair, 71
- Two Step One, 169
- Umlenkmagnet, 79
- Undulator, 80
- Untergrund, PE, 132
- UPS, 33
- Vakuumglühen, 90
- Vakuummesszelle, 87
- Valenzelektron, 13
- Van der Waals Bindung, 13
- Verdampfungswärme, 56
- Verdampfungswärme v. He, 58
- VSW-Kammer, 96
- Wärmekapazität, 57
- Wärmeleitfähigkeit, 56
- Wiederbedeckungszeit, 53
- Wiggler, 80
- Wigner-Seitz-Zelle, 10
- Wirkungsquerschnitt
 - Paaremission, 43
- XPD, 151
- XPS, 100
- Zero Order, 69
- Zonenschema
 - erweitertes, 17, 19
 - periodisches, 12
 - reduziertes, 17
- Zustandsdichte, 16
- Zweielektronenereignis, 108
- Zykloidentrajektorien, 106
- Zyklotron, 77
- Zyklotronbahn, 70

Mein besonderer Dank gilt ... / Special thanks to ...

- *Prof. Dr. Reinhard Dörner* für die uneingeschränkte Unterstützung und Betreuung in einem wundervollen Arbeitsklima über viele gute Jahre. Die Möglichkeiten des freien Forschens habe ich nirgends sonst so realisiert gefunden, wie in Deiner Arbeitsgruppe. Dein Wesen ist immer erfrischend und wirkt motivierend. Neben Deiner Begeisterung und Fähigkeit zu begeistern, schätze ich besonders, daß Du gleichzeitig auch das nötige Maß an Realismus wahrst und in eine besonders schöne Form von Klarheit zu betten vermagst. Mit Dir als Vorbild bietet Deine Arbeitsgruppe einen grandiosen Nährboden für gutes Wirken, dessen weitere Spuren jeder, der ein Teil dieser geworden ist, in der Welt hinterlassen wird.
- *Prof. Dr. Horst Schmidt-Böcking* für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und die Vermittlung der Idee zu dieser Arbeit. Wenn Du in die Wellen preschst, ist das Schiff auf volle Fahrt und prächtig ist es, mit an Bord zu sein. Deine besondere Art, menschlich Präsenz zu zeigen, ist wohltuend und wegweisend – schließlich vermagst Du damit nicht zuletzt auch alle hinderlichen Wogen wundersam zu glätten. Schlicht erstaunlich ist Dein Anekdotenreichtum, der nicht nur zu Heiterkeit verleitet, sondern auch tiefe Weisheiten spürbar oder anschaulich transportieren kann.
- *Prof. Dr. Juan Carlos Campuzano* for your warm welcome, support and ideas that allowed me to keep on learning and learning. You are an outstanding scientist, open minded and big-hearted.
- *Prof. Dr. Ralf Claessen* und die Mitarbeiter seiner Arbeitsgruppe an der Würzburger Universität für die gute und fruchtbare Kollaboration über viele Jahre. Anregungen, Fachwissen, tatkräftige Unterstützungen, Material, Proben und vieles mehr war immer verlässlich zur Stelle. Der offene und freundliche Umgang miteinander ließ uns stets willkommen heißen.
- *Robert Wallauer* für die wunderbare Zeit und enge Zusammenarbeit (als Cooper-Paar) – Seite an Seite durch dick und dünn. Unzählbare Stunden und Überstunden und ewige Nachtschichten, gute Launen und schlechte, zwei gegen eins. Aber nicht nur im Kampf gegen das Universum, sondern auch beim Zelten, auf den Rädern, bei Festlichkeiten, Wanderungen, Wildschweinessen-Runterspülen, Kilometer schrubben, Essen, Lachen, Reden, war mir Deine Gegenwart wertvoll und Dein Gemüt zur wahren Wonne. Faszinierend bleibt, wie unsere Charaktere sich gegenseitig immer wieder fordern und gleichzeitig ergänzen.
- *Till Jahnke* für die 300 m Spulenkabel nach Mitternacht, stellvertretend für die Unterstützung auf allen Ebenen, die ein hohes Maß an überlebenswichtigen Ankern zu setzten vermochte. Ist Till-Bill in der Nähe, wird alles gut. Deine offenen Ohren, geniales Einfühlungsvermögen, Wissen und Kompetenz, Humor und Witz sind immer willkommen und oft notwendig gewesen. Deine Begleitung, von den ersten Gehversuchen an, ist mir unvergeßlich geworden und noch heute strahlt jede Begegnung mit einem besonderen inneren Glanz.

- *Prof. Dr. Amit Kanigel* and *Dr. Utpal Chatterjee* for the friendship we were able to develop and being together in countless hours of disaster when life was so difficult („nobody told you to do physics“).
- *Tobi, Debbi, Inka* für das allzeit bereite und glanzvolle Festkörper-Team und eure Beiträge zur durchweg phänomenalen Büroatmosphäre (ebenso *Martin* und *Andre Staudte*) – gerade wenn wir bei der gemeinsamen Benutzung eines Schreibtisches eng zusammenrücken mußten. Im Beruf oder auch für Privates war immer ein harmonischer und effizienter Austausch selbstverständlich ohne eine spürbare Barriere.
- *Henning Hohls* † 23.03.2010 für seinen festen Bestandteil am Festkörper-Team. Du bist mir als Freund und Kollege ans Herz gewachsen und konntest mich mit Deiner authentischen und frischen Art begeistern und oft staunen lassen. Mich hat als Dein Wegbegleiter Deiner Krankheit eine tiefe Verbundenheit zu Dir wachsen lassen und Du wirst immer Raum in meinem Herzen und meinen Gedanken behalten – als Teil meines Wesens. Dein Bild hat mir immer wieder Mut gegeben, viele kleine Stücke Mut, von dem Du soviel gezeigt hast. Durch manch quälende Stunden und Kapitel allein auf weitem Flur im Institut oder zwischen all dem Trubel, warst Du als mein Wegbegleiter mir für das Schreiben dieser Arbeit treu zur Seite.
- desweiteren der Arbeitsgruppe für ausgesprochen gute Zusammenarbeit und kompromißlose, allzeit bereitchaftliche Hilfe (anekdotisch): *Lothar* (Bohrmaschine), *Tilo* (in einem Boot und Wohnheim, Winterwandern, Pace/UFC, grüne Hölle), *Kathi* (Kathis Wecker: es stockt die Zeit), *Rui* (Bergungsversuche), *Jasmin* (Ü30), *Dawiet* (die Wette läuft), *Annika* (der Detektor wartet), *Hong-Keun* (OhAlem), *Ute* (ging Lenz durchs Gebirg), (the) *Hendrik*(-man), *Birte* (Du hast es so gut), *Flo* (das Album wartet), *Nadine* (10 Jahre), *Jian* (10 Km), *Nikos* (Werwolf), *Jörg* (konsequenter Humor), *Matthias* (nice shoes), *Moritz* (gute Laune), *Odi* (Achims Spektrometer), *Daniel* (Piano-man), *Felix* (ich hätte es genauso gemacht), *Markus* (Simmerringe, etc.), *Markus* (Unter den Linden), *Christian* (06:00 Nied), *Christoph* (cum grano salis), *Stefan* (endlich ein Namensvetter), *Lutz* (Agat), *Arno* (Weekends), ... und alle, die noch zur Gruppe gehör(t)en und mich unterstützt haben.
- *Dr. Ming Shi, Seigo Soma San* and *Daniel Slighter* for the „Great-Time“ in Chicago.
- der *Firma RoentDek* für die beeindruckende Kompetenz und enorme Unterstützung. Insbesondere Ottmar, Achim, Klaus, Sven, Fr. Zimmer und Daniel.
- den *Werkstätten* am Institut für Kernphysik. Ohne die zuverlässige Hilfe und auch mal im Notfall-Express-Verfahren wäre kein Experiment möglich gewesen. Auch wenn die vielen Bitten und Aufträge sich arg häuften, konnte ich stets frohgemut die heiligen Hallen betreten und auch in persönlichen Gesprächen viel dazulernen.
- *Fr. Frey, Fr. Freudenberg* und *Fr. Lang* für die gute und nette Zusammenarbeit und Euer verwaltungstechnisches und organisatorisches Wirken.
- den Mitarbeitern des Berliner Synchrotrons (BESSY) und insbesondere unserem Betreuer *Dr. Reichardt*.
- *SRC-Staff* for optimal support, especially *Troy* (lets have some brats) and *Dan Wallace* (Sylvania).

- *Dr. Doornenbaal, Dr. Wiechula, Dr. Trobitius, Dr. Sieber, E. Bloemsma* und *Dr. Fischer* für die schönen Momente und Euer Verständnis.
- *Ute* und *Uli* für Euren Rückhalt und finalen Großeinsatz.
- *meinen Eltern* und *meiner Familie* für Eure Liebe und Euer Vertrauen.
- *Kristine* und *Robin* für die Wunder, die ich mit Euch erleben darf – für den Mut und die Liebe zum Leben.



Lebenslauf

Stefan Voss

Geboren am 27. Juni 1977 in Köln
Eltern Jürgen Voss und
Helga Voss geb. Brenner
Schwestern Ulrike und Sabine



Schulbildung

1984–1988 Grundschule, Liebfrauenschule, Frankfurt am Main
1988–1998 Gymnasium, Goethe-Gymnasium, Frankfurt am Main

Hochschulausbildung

10/1999–06/2004 Studium der Physik
08/2002 Vordiplom in Physik (gut), Philipps-Universität Marburg
06/2004 Diplom in Physik (sehr gut), Goethe-Universität Frankfurt
09/2004 Beginn der Promotion

Akademische Lehrer

Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt:

Prof. Dr. H. Roskos, Prof. Dr. Dr. H. Stöcker, Prof. Dr. H.J. Lüdde, PD. Dr. R. Lang, Prof. Dr. H.F. de Groote, Prof. Dr. R. Dörner, Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking, Prof. Dr. R. Stock, Prof. Dr. U. Ratzinger, Prof. Dr. R.J. Jelitto, Prof. Dr. A. Jung, Prof. Dr. H. Schmeling, UMD Dr. h.c. C. Ridil.

Philipps Universität Marburg:

Prof. Dr. S.W. Koch, Dr. Tineke Warncke, Prof. Dr. Jänsch, Prof. Dr. V. Mammitzsch.

Kansas State University:

Prof. Dr. C.L. Cocke.

University of Illinois at Chicago:

Prof. Dr. J.C. Campuzano.

Auszeichnungen

07.02.2006 Philipp Siedler-Wissenschaftspreis

Auslands- und Forschungsaufenthalte

04/2003 - 03/2004 Kansas State University (KSU), Manhattan, KS, USA
11/2004 - 02/2005 University of Illinois at Chicago (UIC), IL, USA
04/2005 - 07/2005 University of Illinois at Chicago (UIC), IL, USA
07/2005 - 08/2005 Strahlzeit am Synchrotron ALS, Berkeley, CA, USA
08/2005 - 11/2005 University of Illinois at Chicago (UIC), IL, USA
11.01. - 11.02.2006 Synchrotron Radiation Center (SRC), Stoughton, WI, USA
12.04. - 07.06.2006 Synchrotron Radiation Center (SRC), Stoughton, WI, USA
22.08. - 25.09.2006 Synchrotron Radiation Center (SRC), Stoughton, WI, USA
11.11. - 05.12.2006 Synchrotron DESY, Hamburg
08.02. - 13.03.2007 Synchrotron Radiation Center (SRC), Stoughton, WI, USA
21.03. - 25.03.2007 Synchrotron BESSY, Berlin
29.03. - 03.05.2007 Synchrotron Radiation Center (SRC), Stoughton, WI, USA
30.10. - 19.11.2007 Synchrotron BESSY, Berlin
07.12. - 09.12.2007 Synchrotron PSI, Villigen, Schweiz
19.02. - 24.02.2008 Synchrotron PSI, Villigen, Schweiz
07.04. - 27.04.2008 Synchrotron BESSY, Berlin
17.11. - 07.12.2008 Synchrotron BESSY, Berlin
12.09. - 31.09.2009 Synchrotron BESSY, Berlin
28.10. - 31.10.2010 Synchrotron BESSY, Berlin

Konferenzteilnahmen

03.03. - 07.03.2004 APS March Meeting (DAMOP), Boulder, CO, USA
04.03. - 09.03.2005 DPG-Frühjahrstagung, Berlin
13.03. - 17.03.2006 DPG-Frühjahrstagung, Frankfurt
24.07. - 31.07.2007 ICPEAC XXV, Freiburg
28.09. - 30.09.2010 Passion for Electrons - Workshop, San Sebastian

Publikationen

- T. Havermeier, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, R. Dörner, and T. Jahnke. Angular distributions of photoelectrons and interatomic-Coulombic-decay electrons from helium dimers: Strong dependence on the internuclear distance. *Phys. Rev. A* **82**, 063405 (2010), Published December 10, 2010.
- T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, A. Malakzadeh, N. Sisourat, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, and R. Dörner. Single Photon Double Ionization of the Helium Dimer. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 153401 (2010), Published April 14, 2010.
- T. Havermeier, T. Jahnke, K. Kreidi, R. Wallauer, S. Voss, M. Schöffler, S. Schössler, L. Foucar, N. Neumann, J. Titze, H. Sann, M. Kühnel, J. Voigtsberger, J. H. Morilla, W. Schöllkopf, H. Schmidt-Böcking, R. E. Grisenti, and R. Dörner. Interatomic Coulombic Decay following Photoionization of the Helium Dimer: Observation of Vibrational Structure. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 133401 (2010), Published March 31, 2010.
- Jahnke T, Sann H, Havermeier T, Kreidi K, Stuck C, Meckel M, Schöffler M, Neumann N, Wallauer R, Voss S, Czasch A, Jagutzki O, Malakzadeh A, Afaneh F, Weber TH, Schmidt-Böcking H, and Dörner R. Ultrafast Energy Transfer between Water Molecules. *Nature Physics*, **6**: 139-142, Feb 2010.
- Kreidi K, Demekhin PHV, Jahnke T, Weber TH, Havermeier T, Liu X-J, Morisita Y, Schössler S, Schmidt LPHH, Schöffler M, Odenweller M, Neumann N, Foucar L, Titze J, Ulrich B, Sturm F, Stuck C, Wallauer R, Voss S, Lauter I, Kim H-K, Rudloff M, Fukuzawa H, Prümper G, Saito N, Ueda K, Czasch A, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Scheit S, Cederbaum LS, and Dörner R. Photo- and Auger-Electron Recoil Induced Dynamics of Interatomic Coulombic Decay. *Phys. Rev. Lett.*, **103**: 033001, 2009.
- K Kreidi, T Jahnke, Th Weber, T Havermeier, R E Grisenti, X Liu, Y Morisita, S Schössler, L Ph H Schmidt, M Schöffler, M Odenweller, N Neumann, L Foucar, J Titze, B Ulrich, F Sturm, C Stuck, R Wallauer, S Voss, I Lauter, H K Kim, M Rudloff, H Fukuzawa, G Prümper, N Saito, K Ueda, A Czasch, O Jagutzki, H Schmidt-Böcking, S K Semenov, N A Cherepkov and R Dörner. Localization of inner-shell photoelectron emission and interatomic Coulombic decay in Ne-2. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 101002, Published 6 Mai 2008.

- Kreidi K, Jahnke T, Weber TH, Havermeier T, Lui X, Morisita Y, Schössler S, Schöffler M, Odenweller M, Neumann N, Foucar L, Titze J, Ulrich B, Sturm F, Stuck C, Wallauer R, Voss S, Lauter I, Kim H-K, Rudloff M, Fukuzawa H, Prümper G, Saito N, Ueda K, Czasch A, Jagutzki O, Schmidt-Böcking H, Stoychev S, Demekhin PHV, and Dörner R. Relaxation processes following 1s photoionization and Auger decay in Ne₂. *Phys. Rev. A*, **78**: 043422, 2008.
- T. Osipov, T. N. Rescigno, T. Weber, S. Miyabe, T. Jahnke, A. S. Alnaser, M. P. Hertlein, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, M. Schöffler, L. Foucar, S. Schössler, T. Havermeier, M. Odenweller, S. Voss, B. Feinberg, A. L. Landers, M. H. Prior, R. Dörner, C. L. Cocke and A. Belkacem. Fragmentation pathways for selected electronic states of the acetylene dication. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 091001, Published 23 April 2008.
- A. Czasch, M. Schöffler, M. Hattass, S. Schössler, T. Jahnke, Th. Weber, A. Staudte, J. Titze, C. Wimmer, S. Kammer, M. Weckenbrock, S. Voss, R. E. Grisenti, O. Jagutzki, L. Ph. H. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, J. M. Rost, T. Schneider, Chien-Nan Liu, I. Bray, A. S. Kheifets, and K. Bartschat. Partial Photoionization Cross Sections and Angular Distributions for Double Excitation of Helium up to the N=13 Threshold. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 243003 (2005), Published December 8, 2005.
- T. Osipov, A. S. Alnaser, S. Voss, M. H. Prior, T. Weber, O. Jagutzki, L. Schmidt, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, A. Landers, E. Wells, B. Shan, C. Maharjan, B. Ulrich, P. Ranitovic, X.-M. Tong, C. D. Lin and C. L. Cocke, Photon-ion collisions and molecular clocks, *Journal of Modern Optics* **52**, No. 2-3, 439-451 (2005).
- X.-M. Tong, Z. X. Zhao, A. S. Alnaser, S. Voss, C. L. Cocke and C. D. Lin, Post ionization alignment of the fragmentation of molecules in an ultrashort intense laser field, *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 333-341 (2005).
- S. Voss, A. S. Alnaser, X.-M. Tong, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin and C. L. Cocke, High resolution kinetic energy release spectra and angular distributions from double ionization of nitrogen and oxygen by short laser pulses, *Journal of Physics B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 4239-4257 (2004).
- A. S. Alnaser, S. Voss, X.-M. Tong, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, T. Osipov, B. Shan, Z. Chang and C. L. Cocke, Effects of molecular structure on ion disintegration patterns in ionization of O₂ and N₂ by short laser pulses, *Physical Review Letters* **93**, 113003 (2004).

- A. S. Alnaser, X.-M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, P. Ranitovic, B. Ulrich, B. Shan, Z. Chang, C. D. Lin and C. L. Cocke, Routes to Control of H₂ Coulomb Explosion in Few-Cycle Laser Pulses, *Physical Review Letters* **93**, 183202 (2004).
- A. S. Alnaser, X.-M. Tong, T. Osipov, S. Voss, C. M. Maharjan, B. Shan, Z. Chang and C. L. Cocke, Laser-peak-intensity calibration using recoil-ion momentum imaging, *Physical Review A* **70**, 023413 (2004).
- A. Czasch, M. Schöffler, T. Jahnke, S. Schössler, M. Hattass, Th. Weber, M. Weckenbrock, J. Titze, C. Wimmer, A. Staudte, S. Kammer, S. Voss, R. Dörner, H. Schmidt-Böcking, J. M. Rost, T. Schneider and C. Liu. Doubly excited states in Helium close to the double ionization threshold: Angular and energy resolved partial cross sections. *Phys. Scr.* 2004 **141**.