

Analyse von Linienbreiten in Photoemissionsspektren zur Bestimmung von d-Lochlebensdauern in Kupfer und Silber

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt im Fachbereich Physik
der Universität Kassel

von
Alexander Gerlach
Diplom-Physiker

Kassel
Mai 2001

Erster Gutachter: Prof. Dr. A. Goldmann
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. F. Träger

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juli 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	5
2	Grundlagen	7
2.1	Der Photoemissionsprozeß	7
2.1.1	Störungstheoretische Behandlung	7
2.1.2	Vielteilcheneffekte	8
2.1.3	Kinematik und Meßprozeß	11
2.2	Einfluß der Bandstruktur auf die Linienformen	12
2.2.1	Lineare Näherung	12
2.2.2	Methode der k_{\perp} -Integration	16
2.3	Elektronische Lebensdauern	17
2.3.1	Selbstenergie im <i>free-electron-model</i>	17
2.3.2	Das Photoelektron	20
2.3.3	Das Photoloch	21
2.4	Nicht-elektronische Zerfallskanäle	23
2.4.1	Elektron-Phonon-Wechselwirkung	25
2.4.2	Elektron-Defekt-Streuung	28
3	Experimentelles	30
3.1	Aufbau des Experiments in Kassel	30
3.1.1	Im Überblick	30
3.1.2	Charakterisierung des Spektrometers	31
3.1.3	ECR-Lampe und Monochromator	46
3.1.4	Abkoppelbare Probenkühlung	50
3.2	Aufbau des Experiments bei BESSY	53
3.2.1	Im Überblick	53
3.2.2	Messungen am 2m-SEYA-Monochromator	55
3.2.3	Polarisationseffekte	57
3.3	Die Probenpräparation	60

4	Messungen	63
4.1	Vorbemerkungen	63
4.2	Messungen an Kupfer	64
4.2.1	Synchrotronmessungen an Cu(110)	64
4.2.2	He I-Messungen an Cu(110)	70
4.2.3	He II-Messungen an Cu(100)	72
4.3	Messungen an Silber	78
4.3.1	Synchrotronmessungen an Ag(110)	78
5	Linienformanalyse	91
5.1	Vorbemerkungen	91
5.2	Doniach-Sunjic-Linienform	91
5.3	k_{\perp} -Integration mit verbesserter Selbstenergieparametrisierung	95
6	Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse	100
A	Berechnung des Strahlengangs in einer elektrostatischen Linse	105
A.1	Differenzen-Methode	105
A.2	(Über)relaxation	106
A.3	Berechnung der Trajektorien	107
A.4	Beispielrechnung für die SCIENTA-Linse	107
B	Lebensdauern im Selbstenergieformalismus	112
C	Veröffentlichungen mit Beteiligung des Autors	115
D	Verwendete Akronyme	117
E	Lebenslauf	118
	Literaturverzeichnis	119

1 Vorwort

Die erfolgreiche Beschreibung zahlreicher Phänomene der Festkörper- und Oberflächenphysik im Einteilchenbild begründet das Verständnis dieser Vielteilchensysteme [1, 2]. Durch die geeignete Wahl des Potentials in der Schrödingergleichung kann das Problem trotz der starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Festkörper angemessen behandelt werden. Daraus bestimmte Energieeigenwerte $E_n(\mathbf{k})$ und Wellenfunktionen $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ zusammen mit ableitbaren Größen wie Zustandsdichten, Fermiflächen, Bandlücken und Symmetrieeigenschaften der Zustände geben oft die wesentlichen Eigenschaften des Systems wieder.

Interessiert man sich aber für echte Vielteilchenprobleme wie die Dynamik angeregter elektronischer Zustände im Festkörper, muß die theoretische Behandlung über das Einteilchenbild hinausgehen [3]. Um etwa die Lebensdauer τ_h eines Photoloches im Valenzband zu berechnen, muß die Elektron-Loch-Streureate aller beteiligten Zustände bekannt sein. Für thermische Anregungsenergien ($k_B T \leq 25$ meV) ist dieses Problem durch die Einführung von Quasiteilchen auf ein effektives Einteilchenbild zurückgeführt und damit konzeptionell gelöst worden. Nichtthermische Elektron-Loch-Verteilungen dagegen, die mit spektroskopischen Methoden untersucht werden können, erfordern Vielteilchenrechnungen zur Selbstenergie Σ [4]. Da sich die Theorie hier lange Zeit auf einfache Metalle beschränkte, sind Rechnungen zu den Lebensdauern von Lochzuständen in den d -Bändern der Edelmetalle bisher nur ansatzweise vorhanden [5, 6, 7]. Verschiedene Experimente begleiten derzeit die Entwicklung leistungsfähigerer Modelle und Rechenmethoden.

Gegenstand dieser Arbeit ist daher die Untersuchung der Lebensdauern von Lochzuständen in den d -Bändern von Kupfer und Silber mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie. Die höchst attraktive Möglichkeit, Lochlebensdauern auf der Femtosekunden-Zeitskala aus den Breiten von Photoemissionslinien Γ mit Hilfe der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\tau_h \cdot \Gamma_h = \hbar$$

zu bestimmen, wurde schon früh erkannt [8]. Allerdings verhinderte die unzureichende experimentelle Auflösung viele Jahre ein systematisches Studium, und erst die Weiterentwicklung hin zu Energieauflösungen von weniger als 10 meV

ermöglicht heute die Messung intrinsischer Linienbreiten. Dennoch bewegen sich diese Untersuchungen teilweise noch immer an der Grenze des apparativ Möglichen und stellen eine besondere experimentelle Herausforderung dar.

Die zahlreichen Photoemissionsexperimente an den Edelmetallen, welche in den vergangenen Jahren durchgeführt worden sind [9, 10, 11], haben zu einem detaillierten Verständnis der elektronischen Struktur dieser Materialien geführt. Nicht nur die Volumenbandstruktur $E_n(\mathbf{k})$, sondern auch die Dispersion der verschiedenen Oberflächenzustände auf den niedrigindizierten Kupfer- und Silberoberflächen darf heute als weitgehend bekannt gelten. Anstrengungen, die Lebensdauerbreiten in hochaufgelösten Photoelektronenspektren zu bestimmen, konzentrierten sich zunächst auf ebendiese zweidimensional lokalisierten Zustände [12, 13, 14]. Die intrinsischen Breiten von Volumenzuständen werden hingegen kaum untersucht, versprechen jedoch neue Einsichten in die Zerfallsdynamik angeregter Zustände im Festkörper. Durch die Entwicklung der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie [15, 16, 17, 18], mit der insbesondere Lebensdauern τ_e angeregter Elektronen bestimmt werden können, hat die hier verfolgte Fragestellung neue Bedeutung gewonnen. Die mit „klassischen“ Experimenten bestimmbar Lochlebensdauern sind wichtige Parameter für die Auswertung dieser zeitaufgelösten Messungen.

2 Grundlagen

2.1 Der Photoemissionsprozeß

2.1.1 Störungstheoretische Behandlung

Im nichtrelativistischen Einteilchenbild wird die Wechselwirkung des Elektrons mit dem elektromagnetischen Strahlungsfeld durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben [9].

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) := \mathcal{H} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

Dabei ist $\psi(\mathbf{r}, t)$ die unbekannte Wellenfunktion des Elektrons, $V(\mathbf{r})$ das Potential im Kristall und $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ das Vektorpotential. Da dieses Problem im allgemeinen nicht direkt lösbar ist, wird es störungstheoretisch behandelt. Der Hamiltonian \mathcal{H} wird dazu in den Operator des ungestörten Elektrons \mathcal{H}_0 und den Störoperator \mathcal{H}_{int} partitioniert.

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{1}{2m} \left(-2 \frac{e\hbar}{ic} \mathbf{A} \cdot \nabla - \frac{e\hbar}{ic} \nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{c^2} \mathbf{A}^2 \right) \quad (2.3)$$

Die Übergangsrate w_{fi} zwischen den Blochzuständen $|i, \mathbf{k}_i\rangle$ und $|f, \mathbf{k}_f\rangle$ ist dann entsprechend Fermis Goldener Regel

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f, \mathbf{k}_f | \mathcal{H}_{int} | \mathbf{k}_i, i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.4)$$

Dabei sind E_i bzw. E_f die Energieeigenwerte des ungestörten Systems und $\hbar\omega$ die Photonenenergie. Der zu \mathbf{A}^2 proportionale Term kann bei den mit herkömmlichen Lichtquellen erreichbaren Feldstärken vernachlässigt werden. In Systemen mit Translationssymmetrie verschwindet der zu $\nabla \cdot \mathbf{A}$ proportionale Anteil durch geeignete Eichung des Vektorpotentials (rein transversale Wellen). An der Oberfläche des Kristalls, wo diese Symmetrie gebrochen ist, können Divergenzterme jedoch nicht ohne weiteres vernachlässigt werden [19, 20].

Einige Photoemissionslinien, aufgenommen an Ag(100)- und Ag(111)- [21, 22] sowie Cu(111)-Oberflächen [23], zeigen eine deutliche Asymmetrie, die quantitativ auf den $\nabla \cdot \mathbf{A}$ -Term und eine ausgeprägte k -Raum-Integration zurückgeführt werden kann. Diese sogenannte Oberflächenemission beeinflußt die Linienform allerdings nur, wenn der Anfangszustand $|i, \mathbf{k}_i\rangle$ eine starke k_\perp -Dispersion besitzt [24]. Die relativ stark lokalisierten d -Elektronen bilden dagegen flache Bänder aus, wodurch dieser Effekt nur einen geringen Einfluß auf deren Linienform hat. Daher und zur Vereinfachung der folgenden Betrachtungen beschränkt man sich häufig auf den ersten Term in Gleichung (2.3). Die Übergangsrates w_{fi} ist dann [9]

$$w_{fi} \propto |\langle f, \mathbf{k}_f | \mathbf{A} \cdot \nabla | i, \mathbf{k}_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (2.5)$$

Um neben der Energieerhaltung ($E_f = E_i + \hbar\omega$) auch die Impulsbilanz explizit einzuführen, betrachte man die Wellenzahlvektoren im ausgedehnten Zonenschema:

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_{\text{photon}} + \mathbf{G}, \quad (2.6)$$

wobei der reziproke Gittervektor \mathbf{G} den vom Kristall bereitgestellten Impuls berücksichtigt. Für typische Photonenenergien von $\hbar\omega = 20 \text{ eV}$ wird der Wellenzahlvektor des Photons $\mathbf{k}_{\text{photon}} = \omega/c \approx 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ meist vernachlässigt, da dies weniger als 1 Prozent der Ausdehnung der Brillouinzone entspricht. Gleichbedeutend damit ist ein räumlich konstantes Vektorpotential \mathbf{A} . In der sogenannten Dipolnäherung $\omega/c \ll 2\pi/a$ gilt dann:

$$w_{fi} \propto |\mathbf{A} \cdot \langle f | \nabla | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}) \quad (2.7)$$

Die Übergangsrates und somit die Intensität I der Photoelektronen ist in dieser Näherung dem Quadrat des Skalarproduktes aus Vektorpotential \mathbf{A} und Impulsmatrixelement \mathbf{P}_{fi} proportional [9]:

$$I(E_f) \propto \sum_{i,f,\mathbf{G}} |\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{G}) \quad (2.8)$$

2.1.2 Vielteilcheneffekte

Qualitative Beschreibung: In der obigen vereinfachenden Beschreibung des Photoemissionsprozesses werden die endlichen Lebensdauern der beteiligten Zustände vernachlässigt. Für das Verständnis der intrinsischen Linienbreiten in Photoelektronenspektren muß die Wechselwirkung der elektronischen Zustände berücksichtigt werden:

- Photoelektronen mit typischen Energien von $E_f - E_F = 5 - 50 \text{ eV}$ besitzen eine freie Weglänge von weniger als 20 \AA [9]. Diese Lokalisierung des

Photoemissionsprozesses führt gemäß der Unschärferelation zu einer Impulsschärfe senkrecht zur Oberfläche. Jedes Photoemissionsexperiment integriert daher entlang k_{\perp} über einen Teil der Brillouinzone mit den entsprechenden Anfangs- und Endzuständen $E(k_{\perp})$ [25]. Die Streurate relativ hoch-energetischer Elektronen wird durch verschiedene Zerfallskanäle bestimmt: Neben der für niedrige Energien dominierenden Elektron-Elektron-Streuung können auch Plasmon- und Rumpfniveauanregungen zur Verkürzung der freien Weglänge beitragen.

- Photolöcher in den Valenzbändern mit typischen Energien von $E_i - E_F > -8\text{ eV}$ zerfallen auf der Femtosekunden-Zeitskala im wesentlichen durch strahlungslose Augerprozesse, Loch-Phonon- und Loch-Defekt-Streuung (siehe Abbildung 2.1). Die Energieabhängigkeit der Lochlebensdauer τ_h wird dabei sowohl vom Phasenraumvolumen der besetzten, für Streuprozesse zur Verfügung stehenden Zustände, als auch von Details der Bandstruktur bestimmt [4].

Diese endlichen Lebensdauern der angeregten Zustände sind wichtige Parameter, die in jede realistische Beschreibung der Photoemission einfließen müssen. Während das „Drei-Stufen-Modell“ [9] die Streuung des Photoelektrons durch eine sogenannte Transportwahrscheinlichkeit phänomenologisch berücksichtigt, beruht das „Ein-Stufen-Modell“ [25] auf der lebensdauerbestimmten Dämpfung der Endzustandes (*inverted LEED-state*), ohne diese jedoch selbst bestimmen zu können [25].

Quantitative Beschreibung:¹ Die Spektralfunktion $\mathcal{A}(\mathbf{k}, E)$ des angeregten Systems wird durch Real- und Imaginärteil der Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{k}, E)$ bestimmt [9, 26]:

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, E)}{[E - E^0(\mathbf{k}) - \text{Re} \Sigma(\mathbf{k}, E)]^2 + |\text{Im} \Sigma(\mathbf{k}, E)|^2}, \quad (2.9)$$

wobei $E^0(\mathbf{k})$ die Bandenergien des Grundzustandes sind. $\mathcal{A}(\mathbf{k}, E)$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron der Energie E aus dem wechselwirkenden N -Teilchen-System entfernt (für $E < E_F$) bzw. ihm hinzugefügt (für $E > E_F$) werden kann. Die Spektralfunktion tritt an die Stelle der δ -Funktion in Gleichung (2.8) und kann durch die Einteilchen-Greensfunktion $\mathcal{G}(\mathbf{k}, E)$ ausgedrückt werden [9]:

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, E) = \pi^{-1} \text{Im} \mathcal{G}(\mathbf{k}, E). \quad (2.10)$$

¹siehe auch Anhang B

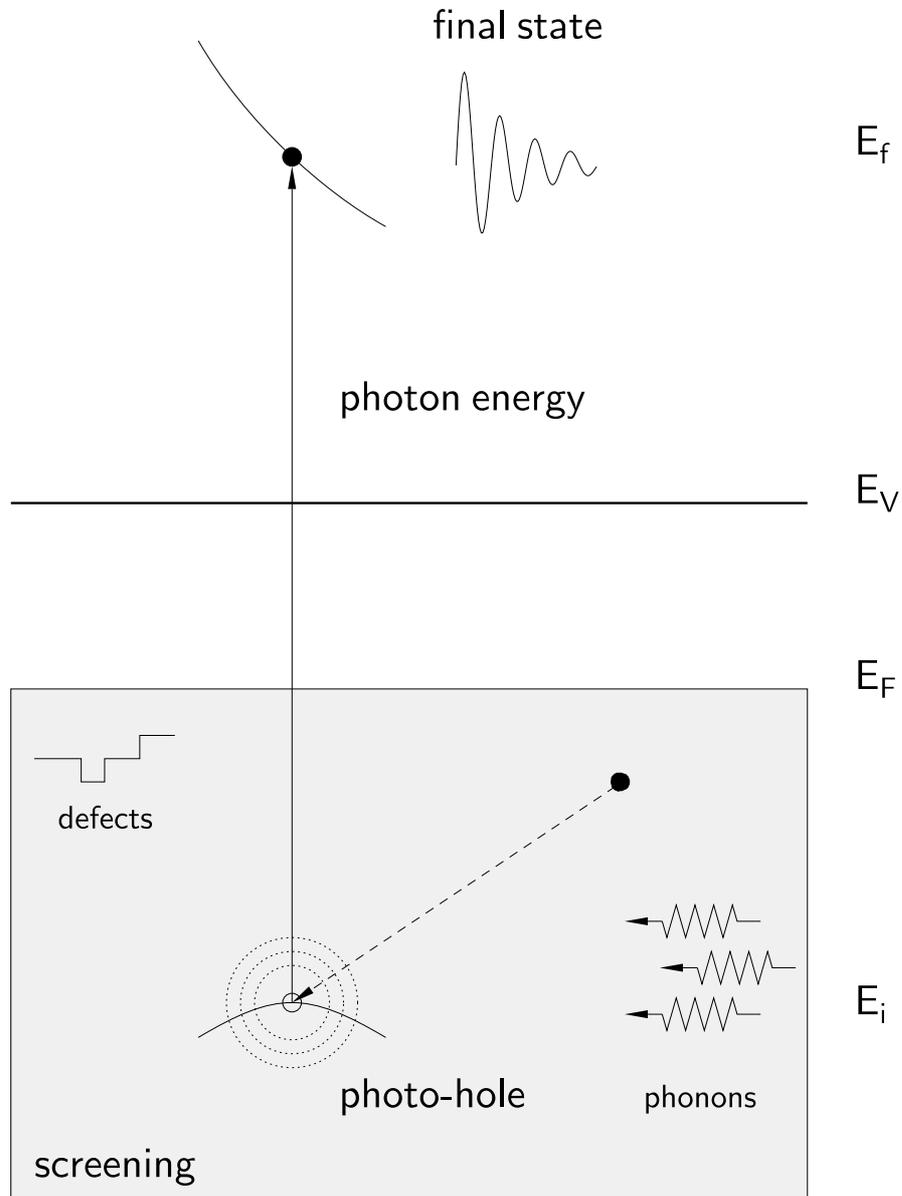


Abbildung 2.1: Zerfall des Photoloches auf der Femtosekunden-Zeitskala durch Loch-Elektron-, Loch-Phonon- und Loch-Defekt-Streuung: Abnehmende Lebensdauern τ_h unterhalb des Fermi-niveaus E_F können durch den zunehmenden Phasenraum für Streuer-eignisse, aber auch durch die Abschirmung des Photoloches und durch Bandstruktur-effekte erklärt werden [4].

Sie ist die zentrale Größe der Vielteilchentheorie und hier gilt:

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{E - E^0(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, E)}. \quad (2.11)$$

Unterscheiden sich die Spektren des wechselwirkenden bzw. wechselwirkungsfreien Systems nicht zu stark ($\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, E)$ klein), kann die Greensfunktion $\mathcal{G}(\mathbf{k}, E)$ um die Polstelle $E = E^0(\mathbf{k}) + \Sigma(\mathbf{k}, E)$ in einen sogenannten kohärenten und einen inkohärenten Anteil zerlegt werden. Der erstgenannte beschreibt dann ein gegenüber dem wechselwirkungsfreien System leicht modifiziertes Elektron, ein Quasiteilchen mit renormalisierter Masse, dessen Eigenschaften auf virtuelle Anregungen zurückgeführt werden [9].

Alle Vielteilcheneffekte sind somit in $\Sigma(\mathbf{k}, E)$ enthalten. Während der Realteil zu einer experimentell nicht bestimmbar Modifikation der Einteilchenenergien führt, gibt der Imaginärteil der Selbstenergie die inverse Lebensdauer $2|\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, E)|/\hbar$ des angeregten Systems an. Neben dem rein elektronischen Anteil trägt auch die vorerst vernachlässigte Elektron-Phonon- bzw. Elektron-Defekt-Wechselwirkung zur verkürzten Lebensdauer bei.

2.1.3 Kinematik und Meßprozeß

Durch die Translationssymmetrie parallel zur Grenzfläche bleibt die Impulskomponente $\hbar k_{\parallel}$ des Photoelektrons bei der Transmission ins Vakuum erhalten.² Spektroskopie der unter einem Emissionswinkel θ emittierten Elektronen mit kinetischen Energien $E_{kin} = \hbar^2 k^2 / 2m$ erlaubt es daher, diese Komponente des Wellenzahlvektors $k_{\parallel} = k \sin \theta$ direkt zu bestimmen. Es folgt [9]

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2mE_{kin}}}{\hbar} \sin \theta \quad (2.12)$$

entlang der y -Achse in Abbildung 2.2. Dagegen erfordert die Bestimmung der Impulskomponente $\hbar k_{\perp}$ (entlang der z -Achse in Abbildung 2.2) entweder die Kenntnis der Bandstruktur $E_i(k_{\perp})$, um mit Hilfe der Energieerhaltung den vollen Wellenzahlvektor auszurechnen, oder zusätzliche experimentelle Informationen.

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, ist die Analyse von Linienbreiten besonders an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone, d. h. lokalen Minima oder Maxima der Bandstruktur mit $dE_i/dk_{\perp} = 0$, interessant. Werden diese Messungen in Normalemission ($\theta = 0^\circ$) durchgeführt, kann die entsprechende Wellenzahlkomponente k_{\perp} aufgrund der bekannten Ausdehnung der Brillouinzone leicht bestimmt werden.

²abgesehen von seltenen „Umklapp-Prozessen“, bei denen durch elastische Streuung am Kristallgitter ein reziproker Gittervektor $\pm G_{\parallel}$ addiert wird.

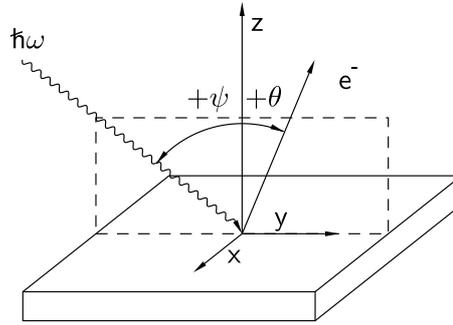


Abbildung 2.2: Meßgeometrie der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (ARUPS): Die unter einem Emissionswinkel θ emittierten Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} werden detektiert.

2.2 Einfluß der Bandstruktur auf die Linienformen

Durch die endlichen Lebensdauern der beteiligten Zustände besitzen Photoemissionslinien eine intrinsische Linienbreite Γ_{exp} , welche durch die inversen Zerfallszeiten $\Gamma_h = \hbar/\tau_h$ bzw. $\Gamma_e = \hbar/\tau_e$ bestimmt wird. Übergänge aus der Volumenbandstruktur mit ausgeprägter k_{\perp} -Dispersion führen zu Linienbreiten und -formen, die von der Bandstruktur und den Lebensdauerbreiten abhängen [27]. Abbildung 2.3 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Um Lochlebensdauern aus gemessenen Linienbreiten Γ_{exp} zu bestimmen, ist eine quantitative Beschreibung dieses Effektes unverzichtbar.

2.2.1 Lineare Näherung

Beschränkt man sich auf eine im Bereich der k_{\perp} -Unschärfe lineare Approximation der Bandstruktur und nur schwach energieabhängige Lebensdauerbreiten Γ_h bzw. Γ_e , kann die Linienbreite Γ_{exp} der resultierenden Lorentzkurve einfach berechnet werden [27]. Bei Messungen mit konstanter Photonenenergie (*EDC-mode*) ändert sich außerhalb der Normalemission k_{\parallel} mit der Endzustandsenergie bzw. der kinetischen Energie der Elektronen im Spektrum, so daß neben den Bandsteigungen entlang k_{\perp} auch die Dispersion parallel zur Oberfläche in diese Gleichung eingehen

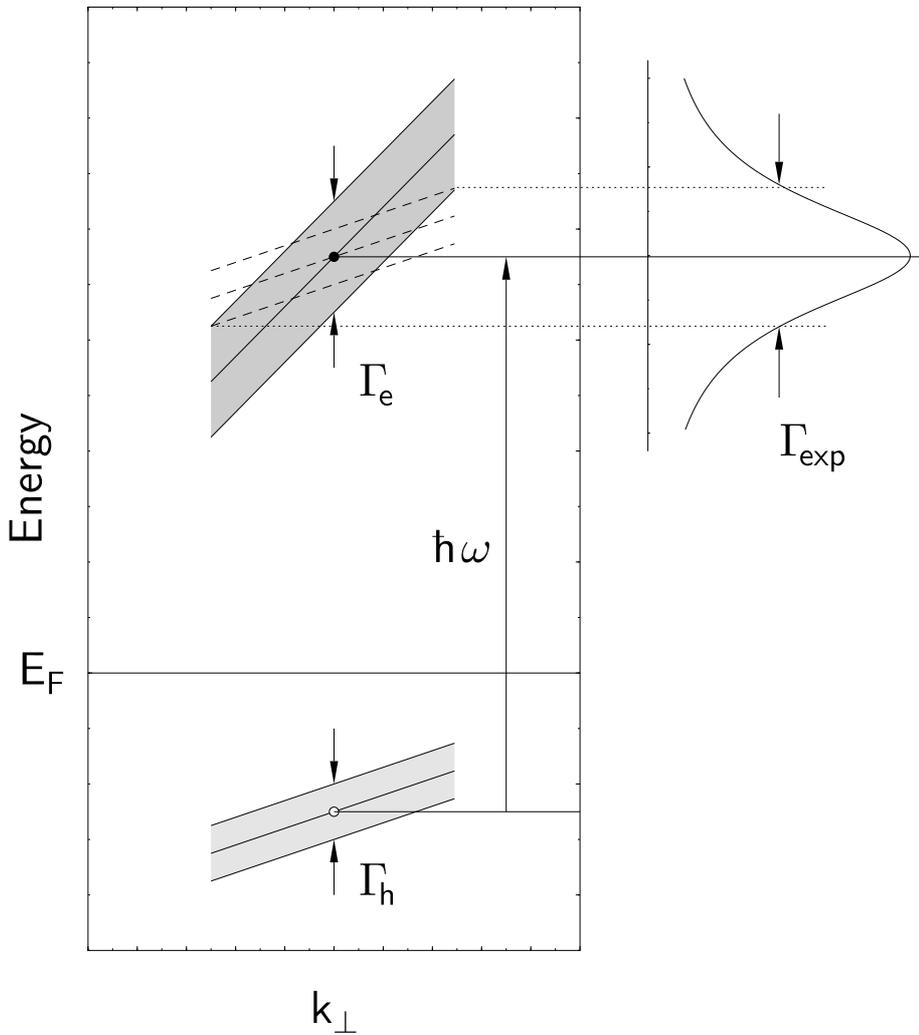


Abbildung 2.3: Einfluß der Bandsteigungen $v_{i\perp}, v_{f\perp}$ und der Lebensdauerbreiten Γ_h, Γ_e des Anfangs- und Endzustandes auf die gemessene Linienbreite Γ_{exp} : Diese nichtmaßstäbliche Skizze entspricht Gleichung (2.15) für Experimente in Normalemission. Für $\theta \neq 0$ und stark dispersierende Zustände mit $|v_{i\parallel}| \gg 0$ (z. B. *sp*-Bänder) muß die vollständige Gleichung (2.13) benutzt werden.

muß. Man erhält [27]

$$\Gamma_{exp} = \frac{\frac{\Gamma_h}{|v_{i\perp}|} + \frac{\Gamma_e}{|v_{f\perp}|}}{\left| \frac{1}{v_{i\perp}} \left(1 - \frac{mv_{i\parallel} \sin^2 \theta}{\hbar k_{\parallel}} \right) - \frac{1}{v_{f\perp}} \left(1 - \frac{mv_{f\parallel} \sin^2 \theta}{\hbar k_{\parallel}} \right) \right|}, \quad (2.13)$$

wobei $v_{i\perp}, v_{i\parallel}, (v_{f\perp}, v_{f\parallel})$ die Bandsteigungen des Anfangszustands (Endzustands) in den entsprechenden Richtungen darstellen.

Eine bemerkenswerte Konsequenz dieser Gleichung ist die für flache Anfangszustandsbänder ($\Gamma_h/|v_{i\perp}| \gg \Gamma_e/|v_{f\perp}|$) und $v_{i\parallel} \ll 0$ bei großen Emissionswinkeln zu beobachten [28]: Die meßbare Linienbreite Γ_{exp} wird kleiner als die der Lochlebensdauer entsprechende Linienbreite Γ_h . Im allgemeinen besitzt das Anfangszustandsband jedoch eine nicht vernachlässigbare Steigung $v_{i\perp}$, die zusammen mit der großen Lebensdauerbreite $\Gamma_e \approx 10\Gamma_h$ den experimentellen Wert $\Gamma_{exp} \gg \Gamma_h$ bestimmt. Da unter diesen Voraussetzungen eine zuverlässige Bestimmung von Lochlebensdauern unmöglich ist, muß der Spezialfall $\theta = 0^\circ$ (Normalemission) betrachtet werden. Dann vereinfacht sich Gleichung (2.13) zu

$$\Gamma_{exp} \left| \frac{1}{v_{i\perp}} - \frac{1}{v_{f\perp}} \right| = \frac{\Gamma_h}{|v_{i\perp}|} + \frac{\Gamma_e}{|v_{f\perp}|}, \quad (2.14)$$

bzw. für den oft realisierten Fall $|v_{i\perp}| \ll |v_{f\perp}|$ folgt weiter durch Multiplikation mit $|v_{i\perp}|$

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_h + \frac{|v_{i\perp}|}{|v_{f\perp}|} \Gamma_e. \quad (2.15)$$

Trotz flacher Anfangszustandsbänder sind beide Summanden nicht selten von gleicher Größenordnung, so daß erst an den kritischen Punkten der Bandstruktur mit $v_{i\perp} = 0$ die Lebensdauerbreite Γ_h aus den gemessenen Linienbreiten extrahiert werden kann. In den d -Bändern der Edelmetalle, welche in dieser Arbeit untersucht werden, können auf diese Weise die Lebensdauern der Lochzustände am Γ -sowie am X-Punkt untersucht werden (siehe Brillouinzone des fcc-Gitters in Abbildung 2.4). Betrachtet man die schwache Dispersion der d -Bänder in der Nähe der hochsymmetrischen Punkte (siehe Bandstruktur von Kupfer entlang Γ KX in Abbildung 2.5), erscheint es zunächst gerechtfertigt, sich auf deren oben beschriebene lineare Näherung zu beschränken. Das Experiment zeigt allerdings, daß am X-Punkt Übergänge aus Band 5 zu deutlich nicht lorentzförmigen Photoemissionslinien führen. Zumindest in diesem Fall ist es notwendig, ein realistischeres Modell zu entwickeln, das insbesondere auch den Einfluß stark energieabhängiger Lebensdauerbreiten Γ_h berücksichtigt.

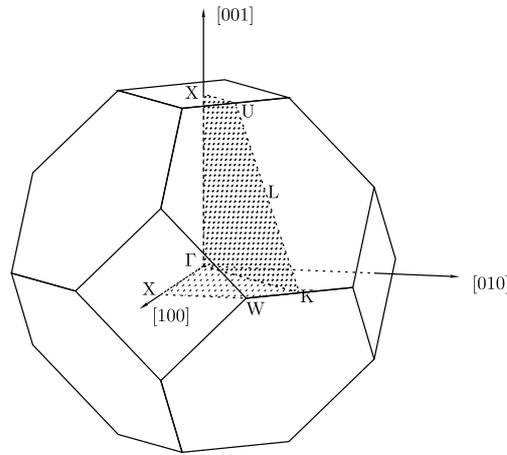


Abbildung 2.4: Brillouinzone des fcc-Gitters: Photoemissionsexperimente an niedrigindizierten Oberflächen ermöglichen es, in Normalemission Übergänge an den hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone zu beobachten.

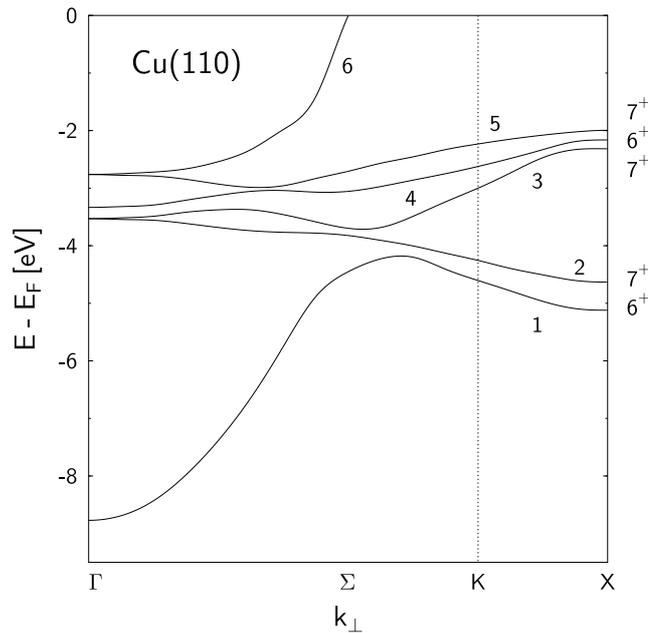


Abbildung 2.5: Bandstruktur von Kupfer aus [29] entlang $\Gamma K X$ (k_{\perp} für Cu(110) in Normalemission): Am Γ - und X-Punkt sind die Bänder unter der Wirkung des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten [1]. Die Spiegelsymmetrie erzwingt dort flache Bänder ($v_{i\perp} = 0$).

2.2.2 Methode der k_{\perp} -Integration

Das hier beschriebene Modell folgt weitgehend dem in [30] beschriebenen Verfahren zur Berechnung von Photoemissionslinien, welches bereits von Inglesfield und Plummer in [25] vorgeschlagen wird. Im Rahmen dieser Modellierung werden zunächst folgende Näherungen gegenüber Gleichung (2.9) eingeführt:

- Die Modifikation der Einteilchenenergien durch $\text{Re } \Sigma \neq 0$ soll vernachlässigt werden, so daß eine Bandstrukturrechnung das Maximum der Spektralfunktion k -Raum abhängig liefert. Solange man elektronische Zustände weit unterhalb des Fermi-niveaus, also insbesondere die d -Bänder der Edelmetalle, betrachtet, ist dies keine wesentliche Einschränkung. Es gelte in Gleichung (2.9)

$$E^0(\mathbf{k}) + \text{Re } \Sigma(\mathbf{k}, E) := E_i(\mathbf{k})$$

- Die explizite k -Raum-Abhängigkeit der Selbstenergie Σ soll vernachlässigt werden. Stattdessen wird $\text{Im } \Sigma$ als energieabhängiger, aber über \mathbf{k} gemittelter Parameter betrachtet. Es gelte

$$|\text{Im } \Sigma(\mathbf{k}, E)| := \sigma_h(E) = \Gamma_h(E)/2$$

Mit diesen Annahmen erhält man die vereinfachte Spektralfunktion

$$\mathcal{L}_h(\mathbf{k}, E) = \mathcal{A}(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_h(E)}{[E - E_i(\mathbf{k})]^2 + \sigma_h(E)^2} \quad (2.16)$$

mit der zugeordneten Lochlebensdauer $\tau_h = \hbar/(2\sigma_h)$. Als zweiten Schritt der Modellbildung muß die Rechnung, analog zu Abbildung 2.3, den für Volumenzustände charakteristischen Einfluß der $E_i(\mathbf{k})$ -Dispersion berücksichtigen. Dabei genügt es, allein die k_{\perp} -Unschärfe des Photoelektrons im Endzustand einzubeziehen, da das Photoloch – über die Eindringtiefe des Lichtes – stärker delokalisiert ist. Eine lorentzförmige Gewichtung der Übergänge $E_f = E_i + \hbar\omega$ um k_{\perp}^0 gemäß

$$\mathcal{L}_e(k_{\perp}, E_f) = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_e(E_f)}{[k_{\perp}(E_f) - k_{\perp}^0]^2 + \sigma_e(E_f)^2} \quad (2.17)$$

entspricht der exponentiellen Dämpfung des Endzustandes mit $\sigma_e = \text{Im } k_{\perp}$ [30]. Für direkte Übergänge ist σ_e durch die Lebensdauerbreite des Endzustandes Γ_e bestimmt und es gilt näherungsweise

$$\sigma_e = \frac{\partial k_{\perp}}{\partial E_f} \Gamma_e. \quad (2.18)$$

Während die Anfangszustände $E_i(\mathbf{k})$ aus einer Bandstrukturrechnung gewonnen werden, können die Endzustände durch eine Freie-Elektronen-Parabel $E_f = E_0 + \hbar^2 k_\perp^2 / 2m$ beschrieben werden. Damit ergibt sich die Linienform aus dem Faltungintegral

$$I(E) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{L}_h(k_\perp, E) \mathcal{L}_e(k_\perp, E_f) dk_\perp \quad (2.19)$$

durch Integration über k_\perp , wenn das Übergangsmatrixelement keine ausgeprägte Energie- und k_\perp -Abhängigkeit besitzt. Addiert man die einzelnen Photoemissionslinien, erhält man – bis auf Skalierungsfaktoren und Untergrund – ein vollständiges Spektrum. Mehrere Abbildungen in [30] zeigen, wie stark die mit dieser Methode berechneten Linienformen von der Lorentzform abweichen können. Durch Vergleich mit vielen Photoemissionsmessungen an Kupferoberflächen erprobt [31], erlaubt es dieses Modell, die Lebensdauerparameter $\Gamma_h(E)$ und $\Gamma_e(E_f)$ empirisch zu bestimmen.

2.3 Elektronische Lebensdauern

2.3.1 Selbstenergie im free-electron-model

Die Wechselwirkung eines Elektrons ($E > E_F$) bzw. Lochs ($E < E_F$) sehr nahe der Fermienergie mit den elektronischen Zuständen des Festkörpers kann vereinfachend im *free-electron-model* dargestellt werden. Die Energieabhängigkeit der Streurrate bzw. Lebensdauer kann dann qualitativ wie folgt abgeschätzt werden [1]: Streut ein angeregtes Elektron der Energie $E_1 > E_F$ bei $T = 0$ K mit einem zweiten Elektron der Energie $E_2 < E_F$ in unbesetzte Zustände E_3 und E_4 über dem Fermienergielevel, erfordert die Energieerhaltung $E_1 + E_2 = E_3 + E_4$ (siehe Abbildung 2.6). Befindet sich das Elektron exakt am Fermienergielevel, d. h. $E_1 = E_F$, kann dies nur durch $E_2 = E_3 = E_4 = E_F$ erfüllt werden, und das zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen ist Null, da alle Zustände besetzt sind. Die Lebensdauer eines Elektrons auf der Fermikugel ist deshalb bei $T = 0$ K unendlich groß. Geht man dagegen zu Elektronen mit $E_1 > E_F$ über, können die Energien der Streuzustände 2, 3 und 4 in einer Kugelschale der Dicke $E_1 - E_F$ variieren. Die Streurrate skaliert dann mit $(E_1 - E_F)^2$, da zwei Streuenergien frei wählbar sind, und die dritte durch die Energieerhaltung festgelegt wird [1]. Bei endlichen Temperaturen ist die Fermikugel nur teilweise besetzt, so daß sich die Streurrate durch thermisch angeregte Zustände erhöht. Dieses einfache Bild ist auf Lochstreuung übertragbar und führt zu einer quadratischen Energieabhängigkeit der inversen Lebensdauer Γ_h nahe E_F .

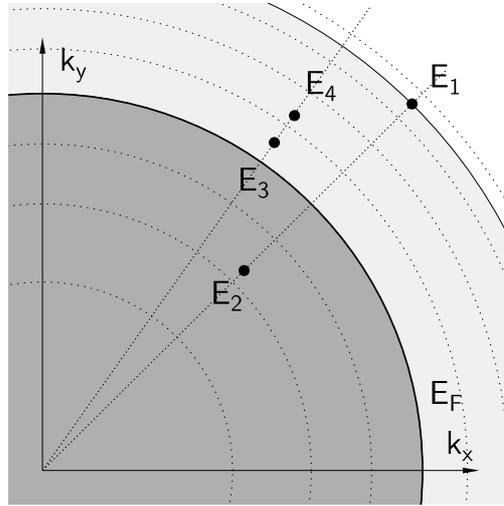


Abbildung 2.6: Elektron-Elektron-Streuung an der Fermikugel: Ein angeregtes Elektron der Energie $E_1 > E_F$ streut mit einem Elektron im „Fermisee“ in unbesetzte Zustände E_3 und E_4 . Allein das zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen der Streueignisse bestimmt hier die Energieabhängigkeit der Lebensdauer $\tau_{\text{FEG}} \propto (E - E_F)^{-2}$.

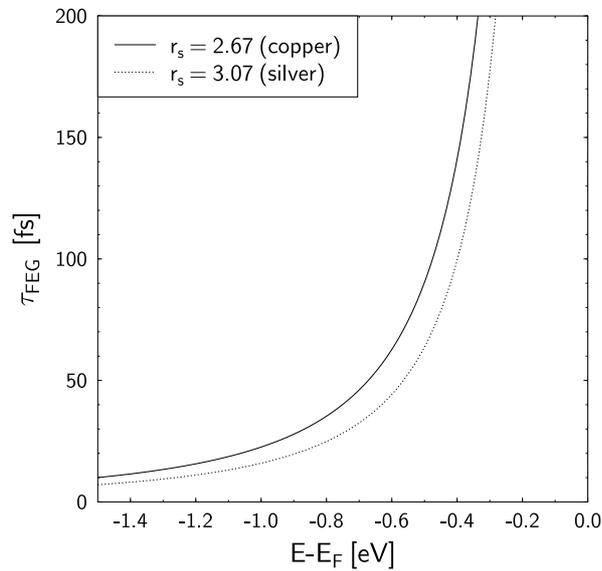


Abbildung 2.7: Lebensdauern im *free-electron-model* gemäß Gleichung (2.21): Die Abnahme der Lebensdauer mit $(E - E_F)^{-2}$ entspricht der Zunahme des Phasenraums, siehe Abbildung 2.6. Aufgrund der zu $r_s^{-5/2}$ proportionalen Ladungsabschirmung folgen für Kupfer ($r_s = 2.67$) and Silber ($r_s = 3.07$) verschiedene Lebensdauern.

Damit wird verständlich, warum der Imaginärteil der Selbstenergie im *free-electron-model* proportional zu $(E - E_F)^2$ ist. Es gilt:

$$\Sigma_{\text{FEG}}(E) = \alpha(E - E_F) + i\beta(E - E_F)^2 \quad (2.20)$$

Dieses Modell vernachlässigt jedoch einige grundlegende Vielteilcheneffekte, die selbst für kleine Energien zu einer Modifikation von Gleichung (2.20) führen [4]:

- Die Ladungsabschirmung des angeregten Elektrons oder Lochs durch die anderen Elektronen verändert die Wechselwirkung, selbst wenn man sich auf das *free-electron-model* beschränkt.
- Bandstruktureffekte, die auf Abweichungen von der Freien-Elektronen-Parabel zurückzuführen sind, lassen selbst für einfache Metalle wie Aluminium quantitativ andere Lebensdauern erwarten. Wie in [4] gezeigt wird, sind es die hier vernachlässigten virtuellen Interbandübergänge, welche insbesondere bei niedrigen Energien zu verkürzten Lebensdauern führen.
- Austausch- und Korrelationseffekte bewirken eine deutliche Änderung der Energieeigenwerte im Festkörper, d. h. das *free-electron-model* beschreibt den Grundzustand nicht angemessen. Die Streudynamik wird durch sie jedoch weniger stark beeinflusst.

Eine häufig zitierte und benutzte Relation für die Lebensdauern von Elektronen bzw. Löchern, welche die Abschirmung auf der Basis der Thomas-Fermi-Näherung behandelt, wird von Quinn und Ferrell abgeleitet [4]:

$$\tau_{\text{FEG}} = 263 r_s^{-5/2} (E - E_F)^{-2} [\text{fs} \cdot \text{eV}^2], \quad (2.21)$$

mit dem von der Elektronendichte n_0 abhängigen Parameter $r_s = (3/(4\pi n_0))^{1/3}$. Die quadratische Energieabhängigkeit der inversen Lebensdauer, wie sie aus der oben beschriebenen Zunahme des Phasenraums folgt, bleibt erhalten, jedoch konkurriert sie mit der Abschirmung. Gemäß Gleichung (2.21) beträgt die Lebensdauer eines Loches bei $E - E_F = -0.5 \text{ eV}$ für die Elektronendichte von Kupfer ($r_s = 2.67$) $\tau_{\text{FEG}} = 90 \text{ fs}$. Abbildung 2.7 veranschaulicht die Energieabhängigkeit der Lebensdauer in dieser Näherung. Die von Gleichung (2.21) suggerierte Symmetrie der Streuung von Elektronen und Löchern mit dem „Fermisee“ gilt selbst für kleine Energien $|E - E_F| \ll E_F$ nur näherungsweise: Der Impuls des Loches ist kleiner als der des entsprechend angeregten Elektrons, der Phasenraum für Lochstreuung innerhalb der Fermikugel daher größer, so daß kürzere Lebensdauern τ_h resultieren.

Sowohl für Kupfer [7] als auch für Silber [32] sind erste *ab-initio*-Rechnungen zu den Lochlebensdauern durchgeführt worden. Für einen kurzen Überblick über die theoretischen Methoden und erzielten Ergebnisse siehe Anhang B.

2.3.2 Das Photoelektron

Die Lebensdauern τ_e relativ hochenergetischer Elektronen, welche mit Photonen im VUV-Bereich angeregt werden, können insbesondere für die Edelmetalle nicht mit Hilfe des *free-electron-model* beschrieben werden [4]. Durch die endliche Breite der Valenzbänder beschränkt, kann die Anzahl der Streuzustände unterhalb des Fermi-niveaus nicht beliebig zunehmen. Eine gegenüber dem *free-electron-model* geringere Streurrate sowie eine modifizierte Energieabhängigkeit der Lebensdauer muß erwartet werden. Rechnungen für Kupfer (Fig. 8 in [4]) zeigen erstens eine nicht-quadratische Abhängigkeit $[\tau_e(E - E_F)]^{-1}$ für $E - E_F > 10$ eV. Das zweite auffällige Ergebnis dieser Näherungsrechnungen ist die wirksame Ladungsabschirmung durch die Elektronen in den *d*-Bändern und die gegenüber Gleichung (2.21) über den ganzen Energiebereich verlängerten Lebensdauern. Ein linearer Zusammenhang gemäß

$$\hbar/\tau_e = 0.13(E - E_F) \text{ [eV]}, \quad (2.22)$$

wie er zuerst in [33] vorgeschlagen wird, scheint die langsamere Abnahme der Lebensdauer insbesondere für Kupfer gut zu interpolieren.

Neuere Photoemissionsmessungen an Volumenzuständen von Kupfer bestätigen diese Relation für $E - E_F = 19 - 21$ eV an verschiedenen *k*-Raum-Punkten [31]. Anregungen aus Bändern mit starker k_{\perp} -Dispersion führen zu Linienbreiten, die entsprechend Gleichung (2.13) durch Γ_e bestimmt werden. Deren quantitative Analyse mit Hilfe der oben beschriebenen k_{\perp} -Integration sowie der Vergleich mit Ein-Stufen-Rechnungen ermöglicht eine präzise Bestimmung der Lebensdauer τ_e . Darüber hinaus wird in [31] durch Triangulation [9] von Cu(100) und Cu(110) gezeigt, daß aufgrund verschiedener k_{\perp} -Richtungen die Linienbreiten zwar teilweise dramatisch von der Kristallorientierung abhängen können, eine *k*-unabhängige Parametrisierung von τ_e gemäß Gleichung (2.22) jedoch alle Messungen bei diesen Endzustandenergien erklären kann. In diesem Zusammenhang durchgeführte Experimente an Cu(110) mit niedrigen Photonenenergien ($E - E_F = 6.5 - 8.5$ eV) bestätigen ebenfalls diese „universelle Relation“ durch entsprechend kleine Linienbreiten. Ob diese niedrigenergetischen Elektronen – im Gegensatz zu den mit $\hbar\omega = 21.22$ eV angeregten Zuständen – jedoch durch die der Analyse zugrundeliegende Freie-Elektronen-Parabel $E_f = E_0 + \hbar^2 k_{\perp}^2 / 2m$ angemessen beschrieben werden, sollte näher untersucht werden.

Interessiert man sich weitergehend für die Lebensdauern von Elektronen unterhalb der Austrittsarbeitsschwelle, d. h. $E - E_F < E - E_V$, erlauben zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissionsexperimente (TR-TPPE) direkten Zugang zu der Zerfalldynamik auf der Femtosekunden-Zeitskala [15, 16, 18]: Im *pump-probe*-Modus regen zwei ultrakurze Laserpulse mit variabler Verzögerung Elektronen im Festkörper an, siehe Abbildung 2.8, welche energieaufgelöst detektiert

werden können. Während der erste Anregungsschritt eine breite Elektron-Loch-Verteilung induziert, dient der zweite Laserpuls der selektiven Abfrage der inelastischen Streuung unterliegenden „heißen Elektronen“. Aus der bei zunehmender Verzögerung zwischen *pump*- und *probe*-Puls beobachteten Intensitätsabnahme kann die Lebensdauer der Elektronen bestimmt werden [18]. Messungen an Kupferoberflächen [34] belegen, daß diese nicht im *free-electron-model* beschrieben werden können. Vielmehr muß die wirksame Abschirmung durch die *d*-Bänder sowie die mögliche Erzeugung von Augerelektronen der entsprechenden Energie beim verzögerten Zerfall von *d*-Löchern berücksichtigt werden [35]. Für eine zuverlässige Interpretation der Strukturen in TR-TPPE-Spektren ist eine unabhängige Bestimmung der *d*-Lochlebensdauern, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wird, unabdingbar.

2.3.3 Das Photoloch

Anstrengungen, die Lebensdauern von Lochzuständen mit Hilfe der Photoemission zu messen, gehen auf frühe Arbeiten in diesem Gebiet zurück [8]. Insbesondere die in den Bandlücken der Volumenbandstruktur auftretenden Oberflächenzustände [36, 37], welche aufgrund ihrer zweidimensionalen Lokalisierung keine k_{\perp} -Dispersion zeigen, eignen sich für solche Experimente [14]. Sieht man von der Loch-Phonon- und Loch-Defekt-Streuung ab, gilt entsprechend Gleichung (2.15) für deren Linienbreiten Γ_{exp} an den hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone $\Gamma_{exp} = \Gamma_h = \hbar/\tau_h$.³ Die Oberflächenzustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der (111)-Flächen von Kupfer, Silber und Gold dienen als Testobjekte für Experiment und Theorie. Jedoch waren es einerseits die begrenzte Energie- und Winkelauflösung der zur Verfügung stehenden Spektrometer, die eine Messung von intrinsischen Linienbreiten $\Gamma_{exp} \leq 25$ meV lange Zeit nicht erlaubten. Andererseits gingen Rechnungen selten über die „Quinn-Formel“ (2.21) hinaus, so daß sich experimentelle und theoretische Werte für die Lochlebensdauern teilweise um bis zu eine Größenordnung unterschieden. Mit der Entwicklung hochauflösender Spektrometer und realistischen Rechnungen, welche die verschiedenen Zerfallskanäle des Photoloches berücksichtigen, konnte der Widerspruch aufgelöst werden [14, 38]. Tabelle 2.1 vergleicht die neuesten Werte für die inversen Lebensdauern \hbar/τ_h , welche aus Photoemissions- (PE) bzw. STS-Messungen [38, 39] gewonnen wurden, mit berechneten Selbstenergien. Für das Verständnis des Zerfallsprozesses ist es nun wichtig, das Versagen des *free-electron-models* zu ergründen. Zum einen unterschätzt es die Abschirmung des Loches durch die *d*-Elektronen, da die verwendeten r_s -Werte ihren Beitrag zur Ladungsdichte nicht berücksichtigen. Seine

³nützliche Umrechnungsformel: $\tau_h \cdot \Gamma_h = 658$ [meV · fs]

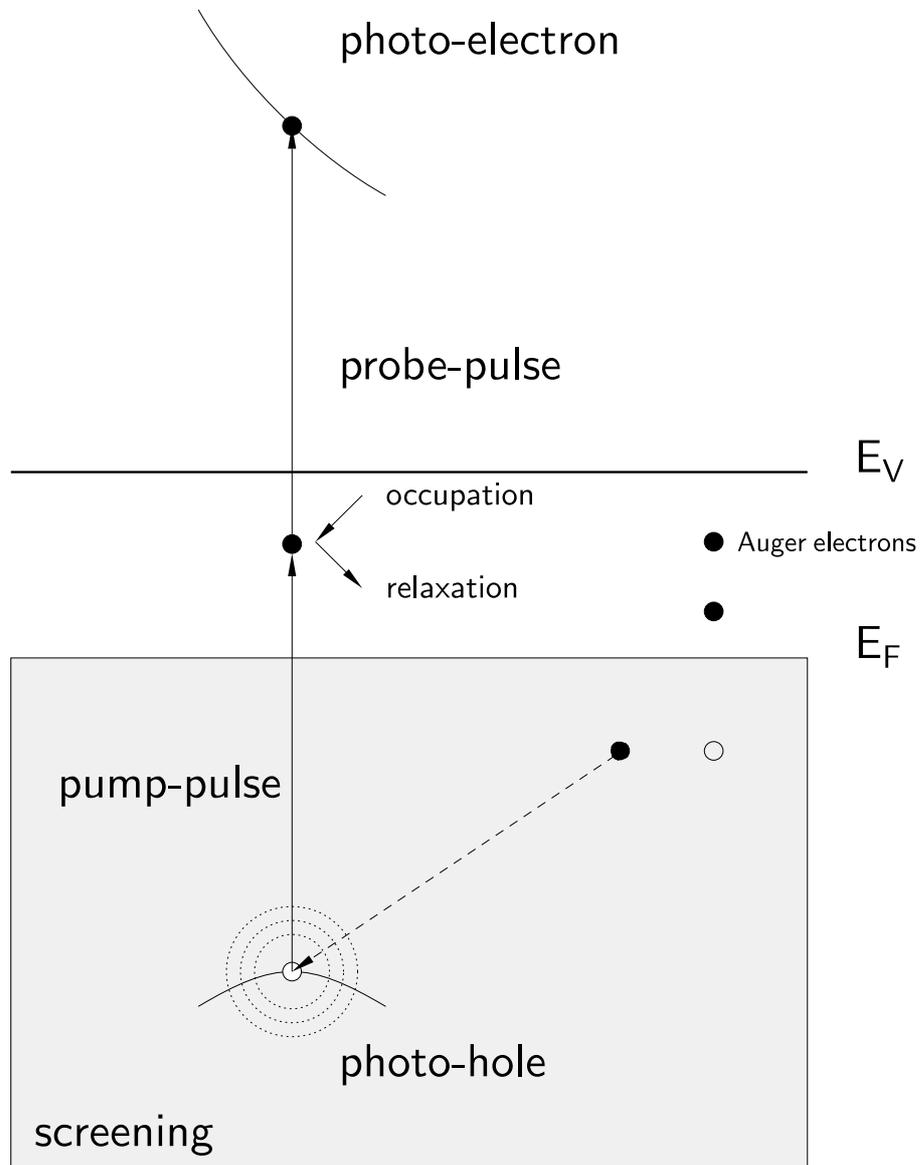


Abbildung 2.8: Prinzipielle Darstellung der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission (TR-TPPE): Beim verzögerten Zerfall eines d -Loches werden Augerelektronen angeregt, welche den Zwischenzustand der TR-TPPE bevölkern und dadurch eine längere Lebensdauer des Zwischenzustands vortäuschen können.

METALL	E [meV]	m^*/m	Γ_{PE} [meV]	Γ_{STS} [meV]	$\Gamma_{Theorie}$ [meV]
Cu(111)	-445	0.41	23 ± 1.0	24	21.7
Ag(111)	-67	0.40	6 ± 0.5	6	7.2
Au(111)	-505	0.26	21 ± 1.0	18	18.9

Tabelle 2.1: Vergleich der experimentellen und theoretischen Linienbreiten aus [38] und [14] für die Oberflächenzustände am $\bar{\Gamma}$ -Punkt der Oberflächenbrillouinzone

wesentliche Schwäche liegt aber in der Vernachlässigung der Intrabandübergänge. Für Kupfer beträgt deren Anteil an der Elektron-Loch-Streuung beispielsweise 80% [38]. Das Photoloch bei $\bar{\Gamma}$ wird sehr viel wahrscheinlicher durch ein Elektron im besetzten parabolischen Oberflächenzustandsband aufgefüllt als dies durch Streuung mit Volumenzuständen geschieht (siehe Abbildung 2.9). Der „Überlapp der Wellenfunktionen“ von Loch- und Elektronzustand bei Interbandübergängen ist offenbar gering.

Im Gegensatz zu diesen Oberflächenzuständen liegen mit hoher Auflösung gewonnene Photoemissionsdaten zu den d -Lochlebensdauern bisher kaum vor und auch die Theorie hierzu ist erst in Ansätzen vorhanden. Grundsätzlich ist ein ähnliches Szenario auch für diese Lochzustände denkbar: Zwar zerfallen sie im wesentlichen durch Streuung mit Volumenzuständen, jedoch konkurrieren auch in diesen Fall verschiedene wahrscheinliche Zerfallskanäle miteinander. Wie Abbildung 2.10 veranschaulicht, können Lochzustände in den d -Bändern sowohl durch Streuung mit Elektronen im sp -Band als auch mit Elektronen in den d -Bändern zerfallen. Aufgrund der unterschiedlichen Steigungen von d - und sp -artigen Bändern und der daraus folgenden Phasenraumzunahme sollte eine andere Energieabhängigkeit beider Zerfallskanäle beobachtbar sein. Ob die Inter- d -Bandstreuung wahrscheinlicher als die Interbandstreuung ist, bleibt durch die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zu klären.

2.4 Nicht-elektronische Zerfallskanäle

Alle bisherigen Überlegungen zum Zerfall des Photoloches betreffen allein die Wirkung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Festkörper, vernachlässigen dabei aber insbesondere den Einfluß der Phononen und Defekte auf die Lebensdauer. Ob eine solche Trennung elektronischer und phononischer Eigenschaften grundsätzlich sinnvoll ist, muß jedoch im Einzelfall geprüft werden. Am Beispiel des Oberflächenzustandes auf Be(0001) wird in [40, 41] gezeigt, daß die Spektralfunktion $\mathcal{A}(\mathbf{k}, E)$ in der Nähe des Fermi-niveaus durch die Phononen stark

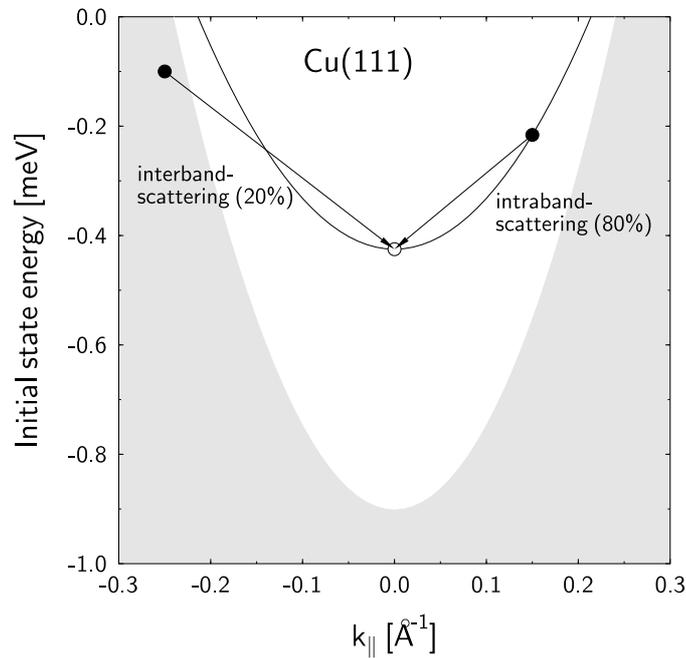


Abbildung 2.9: Die Lochlebensdauer im Oberflächenzustandsband am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von Cu(111): Sie ist im wesentlichen durch die Intrabandstreuung bestimmt und daher deutlich kürzer als von Gleichung (2.21) vorhergesagt.

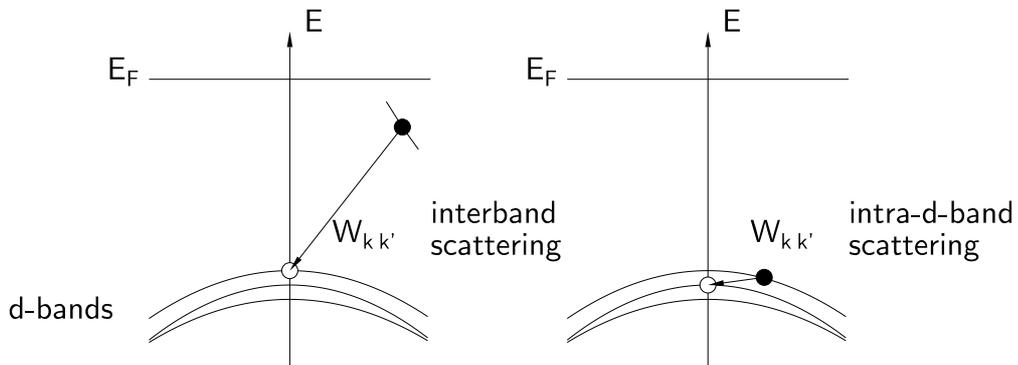


Abbildung 2.10: Loch-Elektron-Streuung in den d -Bändern: Während das Photoloch an der d -Bandoberkante nur durch sp -artige Elektronen gefüllt werden kann (links), streuen tieferliegende Lochzustände auch mit d -Elektronen (rechts). Das Phasenraumvolumen für Intra- d -Bandstreuung wächst aufgrund der flachen d -Bänder schnell mit der Energie an. Der rechts dargestellte Streuprozess dominiert den Zerfall des Photoloches.

modifiziert sein kann und so zu ungewöhnlichen Strukturen in den Photoemissionsspektren führt. Das Quasiteilchenbild für Elektronen und Phononen muß hier durch eine Beschreibung des stark gekoppelten Elektron-Phonon-Systems ersetzt werden. Für die Oberflächen- und Volumenzustände der Edelmetalle ist diese Kopplung jedoch bei allen experimentell relevanten Energien hinreichend klein, um die Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkung getrennt behandeln zu können. Dann folgt für die Selbstenergie näherungsweise [40]

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \Sigma_{el} + \Sigma_{h-ph} + \Sigma_{def}, \quad (2.23)$$

wobei wiederum nur die Imaginärteile $\text{Im} \Sigma$ zur Breite Γ_{exp} der Photoemissionslinie beitragen. An den kritischen Punkten der Bandstruktur gilt folglich

$$\Gamma_{exp} = \Gamma_{el} + \Gamma_{h-ph} + \Gamma_{def}. \quad (2.24)$$

Daher muß zur Bestimmung der intrinsischen Linienbreite der Beitrag durch Phononen und Defekte verstanden und entsprechend berücksichtigt werden.

2.4.1 Elektron-Phonon-Wechselwirkung

Der Einfluß der Gitterschwingungen auf die elektronischen Zustände in Metallen läßt sich durch die Streuung von Phononen mit den Elektronen bzw. Löchern beschreiben [42]. Dabei kann ein Photoloch, abhängig von der Zahl der angeregten Phononen, diese absorbieren oder, davon unabhängig, emittieren. Gegenüber der festkörpertheoretischen Behandlung der Streuung in der Nähe des Fermi-niveaus, wie sie bei der Berechnung des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes eine Rolle spielt, müssen zwei Unterschiede beachtet werden: Das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, und die Lochzustände sind nicht auf thermische Anregungsenergien beschränkt. Entsprechend kann die Photoemission im Gegensatz zu anderen Experimenten (de Haas-van Alphen Effekt) die Wirkung der Elektron-Phonon-Kopplung k -Raum aufgelöst auch deutlich unterhalb des Fermi-niveaus beobachten. Sie hat aufgrund ihrer Oberflächenempfindlichkeit jedoch Schwierigkeiten, die volumenspezifischen Werte zu messen.

Der Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Linienbreite ist von der Temperatur T und der Bindungsenergie abhängig [43]

$$\Gamma_{h-ph}(\omega, T) = 2\pi\hbar \int_0^{\omega_{max}} d\omega' \alpha^2 F(\omega') (1 - f(\omega - \omega') + 2n(\omega') + f(\omega + \omega')) . \quad (2.25)$$

Die verschiedenen Phonon-Moden werden hier durch die sogenannte McMillan- oder Eliashberg-Funktion $\alpha^2 F(\omega)$ als Produkt aus der Kopplungsstärke α und der

phononischen Zustandsdichte $F(\omega)$ berücksichtigt. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Streuzustände gehen durch die Fermifunktion $f(\omega) = (\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) + 1)^{-1}$ und die Bosefunktion $n(\omega) = (\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1)^{-1}$ ebenfalls in die Rechnung ein. $\hbar\omega_{max}$ gibt die höchste auftretende Phononenergie an. Da das Phononenspektrum nur in integraler Form eingeht, genügt es, die Zustandsdichte vereinfachend durch das Debye-Modell zu beschreiben [43]: Aufgrund der isotropen und linearisierten Dispersionsrelation $\omega = ck$ für $k < k_D$ erhält man eine quadratisch anwachsende Zustandsdichte. In Gleichung (2.25) definiert man entsprechend $\alpha^2 F(\omega) := \lambda(\omega/\omega_D)^2$ für $\omega < \omega_D$ und Null sonst. Dabei ist die sogenannte Debye-Frequenz $\omega_D = ck_D$ die höchste auftretende Phononenfrequenz. Sie läßt sich aus Experimenten zur Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen ermitteln. Die Umrechnung in die Debye-Temperatur Θ_D gemäß $k_B \Theta_D = \hbar\omega_D$ gibt dann ein Maß für jene Temperatur, unterhalb derer die Phononen nach und nach „ausfrieren“.

Wertet man im Rahmen dieser Näherung das Integral (2.25) aus, folgt temperatur- und energieabhängig der Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung $\Gamma_{h-ph}(\omega, T)$. Der „freie“ Parameter λ , der dimensionslose *mass-enhancement-factor*, gibt die Stärke der Elektron-Phonon-Wechselwirkung an. Für metallische Elemente gilt meist $\lambda < 1$ [41]. Abbildung 2.11 verdeutlicht mit realistischen Werten für Kupfer ($\Theta_D = 340$ K, $\lambda = 0.15$ [43]), daß der phononische Beitrag zur Linienbreite oberhalb $\Theta_D/3$ näherungsweise linear mit der Temperatur zunimmt, unterhalb jedoch ein Sättigungsverhalten zeigt. Für alle Energien nähert sich die Funktion asymptotisch der häufig benutzten Darstellung

$$\Gamma_{h-ph}(T) = 2\pi\lambda k_B T . \quad (2.26)$$

Der endliche Wert bei $T = 0$ K beruht auf dem Zerfall des Photoloches in ein schwächer gebundenes Loch durch Emission eines Phonons. Wie Abbildung 2.12 beweist, ist dieser Prozeß nur sehr nahe der Fermienergie ($|E - E_F| \leq \hbar\omega_D$) aufgrund fehlender besetzter Zustände unterdrückt. Die schwache Energieabhängigkeit von Γ_{h-ph} für $|E - E_F| > k_B T$, wie sie von Gleichung 2.25 vorausgesagt wird und in Abbildung 2.12 dargestellt ist, entspricht jedoch nur teilweise den Beobachtungen im Photoemissionsexperiment. Ein energie- und k -Raum-unabhängiges λ wird nicht beobachtet. So findet man für den Oberflächenzustand bei $\bar{\Gamma}$ ($E - E_F = -0.42$ eV) auf Cu(111) $\lambda = 0.14 \pm 0.02$ [43], während der nahezu gleich stark gebundene Zustand bei \bar{Y} auf Cu(110) mit $\lambda = 0.23 \pm 0.02$ [44] eine stärker temperaturabhängige Linienbreite besitzt. Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, kann auch die Elektron-Phonon-Kopplung verschiedener d -Zustände nicht durch einen „universellen“ λ -Wert beschrieben werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist die in Gleichung (2.25) vernachlässigte Anisotropie der Loch-Phonon-Streuung: Bei einem Streuereignis von einem Zustand mit dem Wellenzahlvektor

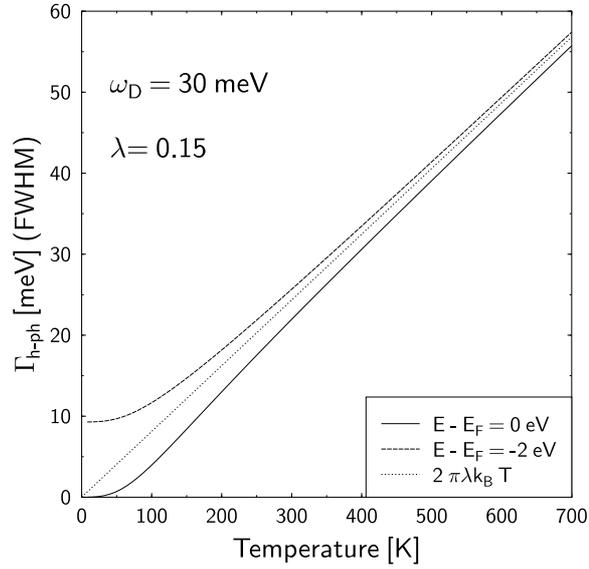


Abbildung 2.11: Temperaturabhängiger Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Linienbreite gemäß Gleichung (2.25) im Debye-Modell: Für alle Energien nähern sich die Funktionen dem linearen Hochtemperaturgrenzfall $\Gamma_{h-ph}(T) = 2\pi\lambda k_B T$.

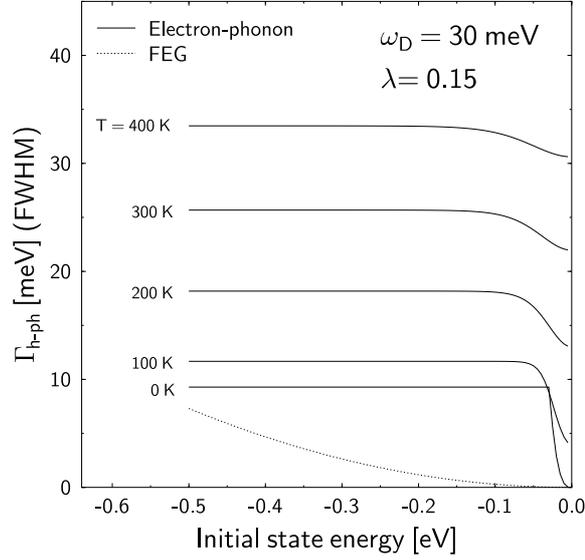


Abbildung 2.12: Energieabhängiger Beitrag der Elektron-Phonon-Wechselwirkung zur Linienbreite gemäß Gleichung (2.25) im Debye-Modell: Für die meisten in Photoemissionsexperimenten beobachtbaren Energien ist Γ_{h-ph} bei gegebener Temperatur T unabhängig von der Anfangszustandsenergie. Die gepunktete Linie zeigt den Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gemäß Gleichung (2.21) bzw. Abbildung 2.7.

\mathbf{k} und der Energie $E(\mathbf{k})$ in einen Zustand bei \mathbf{k}' mit $E(\mathbf{k}')$ erfordert die Energieerhaltung $E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}') \pm \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$. Da aber $\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \ll E(\mathbf{k})$, bestimmen die Flächen konstanter Energie die möglichen Phononenimpulse $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$. Anstelle der besetzungszahlgewichteten Integration über eine Kugelschale müssen für die d -Bänder die komplexen und sehr unterschiedlichen Flächen konstanter Energie in der Brillouinzone bekannt sein. Das für Streuereignisse zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen skaliert mit der Bandsteigung. Weiterhin ist derzeit unklar, inwieweit die Debye-Näherung den Einfluß der Oberfläche berücksichtigen kann.

2.4.2 Elektron-Defekt-Streuung

Wie zahlreiche STM-Untersuchungen zeigen, besitzt jede reale Oberfläche verschiedene statistisch verteilte Defektstrukturen. Neben Punktdefekten, d. h. unbesetzten Gitterplätzen, überschüssigen Atomen und chemischen Verunreinigungen, können linien- und flächenhafte Kristallfehler die Translationssymmetrie an der Oberfläche stören. Die Morphologie wird durch atomare Stufen, Mosaikstrukturen (Verkippungen), und Facetten (andere Orientierung der Kristallstruktur) bestimmt, aber auch komplexere Phänomene wie die spontane Bildung von Nanostrukturen auf gesputterten Oberflächen werden in STM-Messungen beobachtet. Da Photoemissionsexperimente im Gegensatz zu Rastertunnel-Messungen stets über ein makroskopisches Probenvolumen mitteln, muß man sich fragen, welchen Einfluß diese Defekte auf die Linienbreiten in winkelaufgelösten UPS-Spektren haben.

Durch Korrelation mit SPALEED-Messungen wird in [45] nachgewiesen, daß die Defektstreuung auf gesputterten Oberflächen zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Photoemissionslinien führt, deren Stärke und Richtung von der Dispersion des Zustandes abhängen. Dies ist verständlich, wenn man die mittlere freie Weglänge der Elektronen zwischen zwei Streuereignissen gemäß der Unschärfere-lation in eine k_{\parallel} -Unschärfe Δk_{\parallel} umrechnet. Dann führt diese k_{\parallel} -Integration durch Defektstreuung zu einer Linienverbreiterung Γ_{def} , die in erster Ordnung nur von der Bandsteigung dE_i/dk_{\parallel} abhängt:

$$\Gamma_{def} = \frac{dE_i}{dk_{\parallel}} \Delta k_{\parallel}. \quad (2.27)$$

Dieser Effekt ist stark für schnell dispergierende Zustände (z. B. sp -Bänder), aber aufgrund der endlichen Winkelauflösung und der damit verbundenen zusätzlichen k_{\parallel} -Integration auch für flache Bänder mit $dE_i/dk_{\parallel} = 0$ nicht vernachlässigbar. In diesem Fall skaliert die Linienverbreiterung mit der zweiten Ordnung der Taylorentwicklung in Gleichung (2.27), d. h. mit d^2E_i/dk_{\parallel}^2 . Kennt man also die dazu

proportionale effektive Masse m^* an dem entsprechenden k -Raum Punkt, kann Γ_{def} abgeschätzt werden.

Im Gegensatz zu der lange Zeit verbreiteten Meinung, auch die an sorgfältig präparierten Edelmetalloberflächen gemessenen Linienbreiten seien wesentlich durch Defektstreuung verbreitert, belegen die in Tabelle 2.1 gesammelten Breiten der Oberflächenzustände, daß die Photoelektronenspektroskopie hier mit STS-Messungen konkurrieren kann. Da diese sich vor der Spektroskopie einen defektfreien Bereich der Oberfläche aussuchen kann, und die in UPS-Spektren gemessenen Linienbreiten mit den STS-Werten übereinstimmen, scheint die Streuung an Defekten – eine sehr gute Probenpräparation und experimentelle Auflösung vorausgesetzt – keine wesentliche Begrenzung darzustellen.

3 Experimentelles

3.1 Aufbau des Experiments in Kassel

3.1.1 Im Überblick

Das in dieser Arbeit benutzte Photoelektronenspektrometer ESCA 200 der Firma SCIENTA [46] ist ein kompletter Meßplatz für hochauflösende Spektroskopie an Valenz- und Rumpfniveaus. Seine wesentlichen Komponenten sind

- ein Halbkugelanalysator (SES 200) mit einem Radius $r = 200$ mm und einem *multi-channel-plate* (MCP) als Elektronendetektor
- ein in verschiedenen Betriebsarten einsetzbares, computergesteuertes fünfelementiges Linsensystem
- eine hochintensive UV-Lampe mit Monochromator (Gammadata VUV 5000)
- eine Röntgenröhre mit Monochromator für AlK_{α} -Strahlung
- ein schrittmotorgesteuerter UHV-Manipulator mit 600 mm Hub und zwei Drehdurchführungen
- ein an- und abkoppelbarer He-Kryostat (APD Cryogenics) zur Probenkühlung ($T \geq 40$ K)
- eine 4-Gitter-LEED Optik auf einer selbstgebauten Verschiebemechanik zur azimuthalen Orientierung der Probe
- ein Massenspektrometer (Balzers QMG 112A) zur Lecksuche und Restgasanalyse
- eine Sputterkanone zur Präparation der Einkristalloberflächen

Die UHV-Apparatur besitzt eine Präparations- und eine μ -Metall abgeschirmte Meßkammer, deren Basisdruck nach dem Ausheizen bei $5.0 \cdot 10^{-11}$ mbar bzw. $1.5 \cdot 10^{-10}$ mbar liegt. Beide Kammern werden zweistufig durch Turbomolekularpumpen gepumpt und sind durch ein Klappenventil voneinander zu trennen. Die Möglichkeit, die Präparationskammer separat belüften zu können, verkürzt die notwendigen Abpump- und Ausheizzeiten entscheidend.

3.1.2 Charakterisierung des Spektrometers

Beschreibung der SCIENTA-Linse:¹ Das Linsensystem besteht aus fünf zylindersymmetrischen Elementen (Abbildung 3.1), wobei das erste auf Probenpotential liegt, drei Elemente für die Fokussierung verantwortlich sind und das letzte auf dem Potential in der Mitte des Halbkugelanalysators liegt [47]. Der Abstand zwischen der Probe und der Eintrittsblende des Analysators beträgt 800 mm, der Abstand zwischen Probe und dem ersten Linsenelement 55 mm. Da das mittlere Linsenelement deutlich länger als die anderen ist, kann das Linsensystem als Hintereinanderschaltung von zwei drei-elementigen Linsen angesehen werden. Das Potential an den drei mittleren Linsenelementen muß so gewählt werden, daß die Elektronen von der Probenoberfläche auf die Eintrittsblende des Analysators abgebildet werden. Durch diese Forderung werden jedoch nur zwei Spannungen festgelegt [47], so daß der dritte Freiheitsgrad genutzt werden kann, um das Linsensystem in verschiedenen Betriebsarten einzusetzen. Auf diese Weise können zwei verschiedene Modi eingestellt werden:

- *transmission (imaging) mode*: Durch räumliche Abbildung des Leuchtflecks auf die Eintrittsblende wird bei optimierter Vergrößerung eine hohe Zählrate erreicht.
- *angular mode*: Elektronen, welche in verschiedene Richtungen emittiert wurden, fokussiert das Linsensystem auf verschiedene Punkte des MCP. Dort erhält man eine Dispersion von 0.5 bis 1.2 mm/°, so daß durch geeignetes Auslesen des Detektors eine hohe Winkelauflösung erreicht werden kann (nominell 0.2° für die zentralen ±4°, 0.05° für die zentralen ±1°).

Der orts aufgelöste XPS-Modus entspricht dem *transmission mode*, jedoch wird durch eine zusätzliche Linse auf Kosten der Intensität eine hohe Vergrößerung erreicht.

Die Linsenspannungen werden während der Aufnahme eines Spektrums kontinuierlich oder schrittweise variiert. Für verschiedene Passenergien E_{Pass} des Analysators sind diese Spannungen tabelliert und interpolierte Werte werden durch den Computer über die stabilisierten Hochspannungsversorgungen eingestellt. Außerdem ist es möglich, bei festen Linsenspannungen zu messen. In diesem Meßzeit sparenden Modus wird ein kleiner Ausschnitt des Spektrums (etwa 10% der Passenergie) auf das MCP fokussiert.

Das gesamte Linsensystem ist gegenüber der Grundplatte des Halbkugelanalysators um 8° nach außen geneigt, um den Effekt durch die spaltnahen Randfelder an der Eintritts- und Austrittsblende zu kompensieren. Der Vorteil dieser

¹Zur Berechnung der Elektronenbahnen in der SCIENTA-Linse siehe Anhang A.

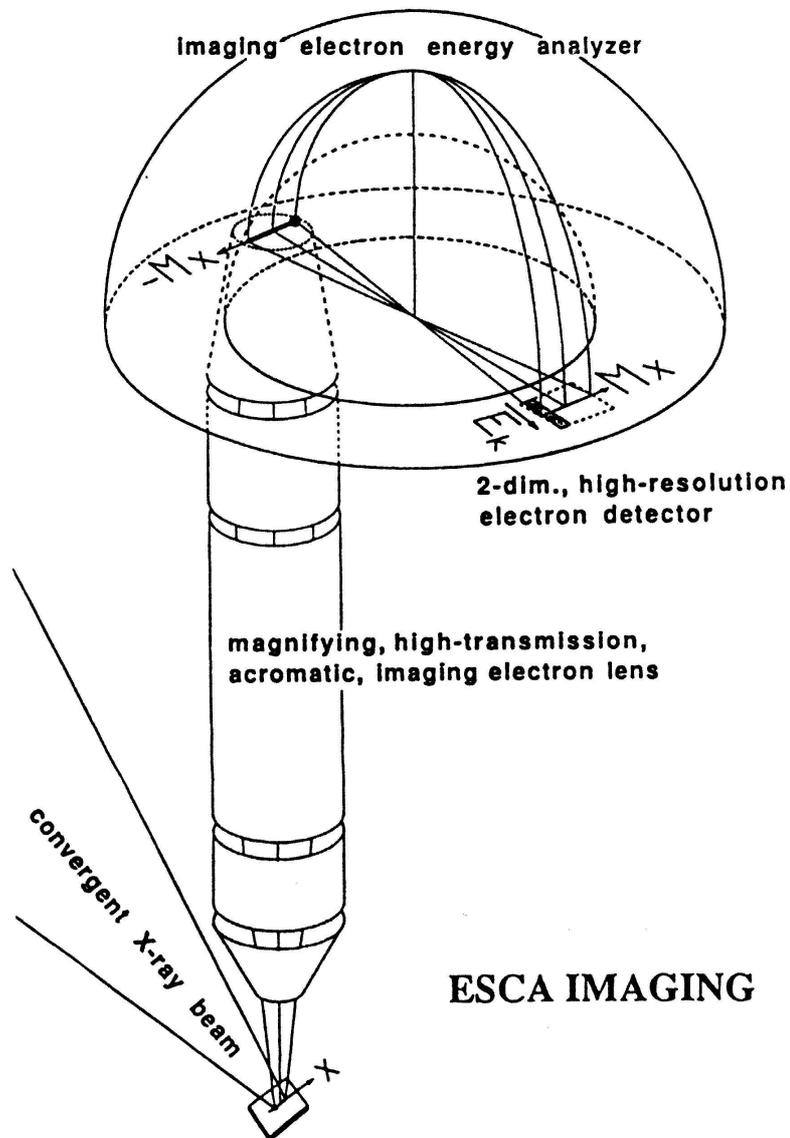


Abbildung 3.1: SES 200 Spektrometer von SCIENTA [48]: Das fünf-elementige Linsensystem (Länge 800 mm) kann in verschiedenen Betriebsarten eingesetzt werden. Der Halbkugelanalysator (Radius 200 mm) fokussiert die Elektronen auf das *multi-channel-plate*. Durch die Auswahl zwischen gebogenen und geraden Blenden im Analysator kann entweder die Energie- oder die Winkelauflösung optimiert werden. Gerade Blenden, gut geeignet für hohe Winkelauflösung, werden als Kreisbögen auf das MCP abgebildet, so daß die Energieauflösung verringert ist.

Konstruktion gegenüber der oft eingesetzten Jost-Platte zur Randfeldkorrektur besteht in dem größeren zur Verfügung stehenden Platz für den Detektor.

Testmessungen zur Energieauflösung: Die Auflösung ΔE_{Sp} eines idealen Halbkugelanalysators ergibt sich aus der gewählten Breite s_1 und s_2 der Eintritts- und Austrittsblende sowie der Passenergie E_{Pass} gemäß

$$\Delta E_{Sp} = \frac{s_1 + s_2}{2R} E_{Pass}. \quad (3.1)$$

Diese oft benutzte Gleichung legt nahe, der Radius R des Analysators habe keinen Einfluß auf die Energieauflösung, wenn die Blenden nur klein genug gemacht werden können. Für Elektronen mit endlichem Eintrittswinkel in den Analysator bewirkt die sphärische Aberration im Feld der Halbkugelschalen jedoch eine zu $(s_1 + s_2)/R$ proportionale Zunahme von ΔE_{Sp} [49]. Der große Radius des SCIENTA-Analysators vermeidet daher sowohl zu große sphärische Abbildungsfehler als auch einen starken Intensitätsverlust bei großen Leuchtflecken. Um die theoretisch erreichbare Energieauflösung im UPS experimentell zu überprüfen, werden zunächst Gasspektren aufgenommen. Abbildung 3.2 zeigt die Ar $3p_{3/2}$ Linie, gemessen mit der kleinsten Passenergie $E_{Pass} = 2.0$ eV und Blendeneinstellungen $s_1 = s_2 = 1.0$ mm mit $\hbar\omega = 21.22$ eV. Die gemessene Linienbreite (FWHM) beträgt $\Delta E_{ges} = 6.1$ meV. Berücksichtigt man die Dopplerverbreiterung $\Delta E_{Dopp} = 4.6$ meV [50] und die Breite der anregenden He I-Linie $\Delta E_{He} = 1.2$ meV [46], erhält man unter der Annahme gaußartiger Verteilungsfunktionen für die Auflösung des Spektrometers

$$\Delta E_{Sp} = (\Delta E_{ges}^2 - \Delta E_{Dopp}^2 - \Delta E_{He}^2)^{1/2} = 3.8 \text{ meV}. \quad (3.2)$$

Dieser Wert liegt über der Spezifikation von SCIENTA von $\Delta E_{Sp} = 2.6$ meV [50], ist aber immer noch sehr gut. Die Messungen zeigen allerdings, daß diese höchsten Auflösungen selbst an Gasspektren keinesfalls einfach zu erreichen sind. Insbesondere können im Meßvolumen leicht Potentialdifferenzen in der Größenordnung von 10 meV auftreten und so die gemessene Linienbreite vollständig dominieren. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt sobald der Manipulator in die Meßkammer gefahren wird. Linienbreiten von bis zu 20 meV deuten darauf hin, daß hochfrequente Wechselfelder mit entsprechender Amplitude über den Manipulator eingekoppelt werden können. Daher sind Testmessungen an einer Festkörperprobe für eine realistische Einschätzung der erreichbaren Energieauflösung unverzichtbar. Zu diesem Zweck werden zunächst Messungen der Fermikante von Ag(110) bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 3.3 zeigt eine solche Messung bei $T = 59$ K und $E_{Pass} = 2$ eV. Die durchgezogene Linie ist ein *least-square-fit* und

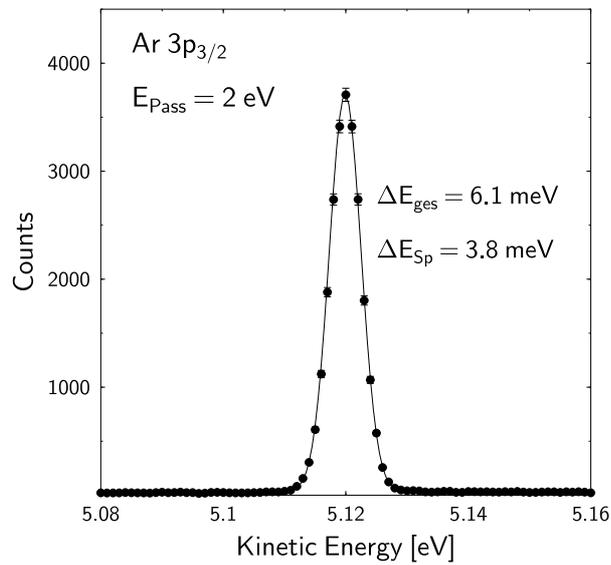


Abbildung 3.2: Zur Überprüfung der Energieauflösung aufgenommenes Gasspektrum an Argon: Die Auflösung des Spektrometers ΔE_{sp} ergibt sich aus der Linienbreite nach Berücksichtigung der Dopplerverbreiterung und der Breite der He I-Linie.

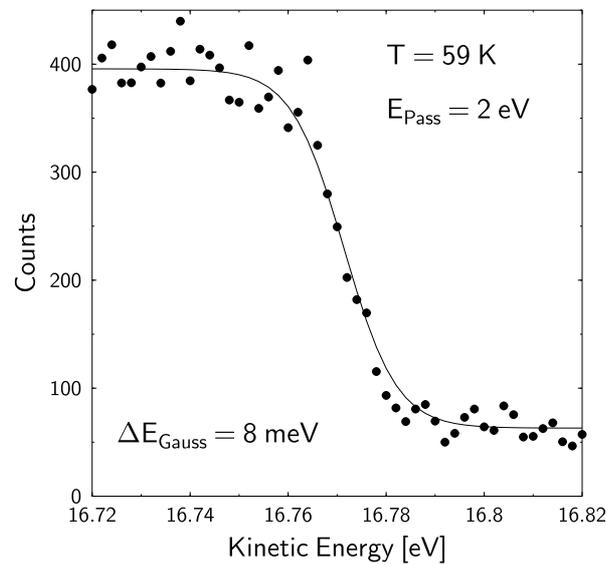


Abbildung 3.3: Zur Überprüfung der Energieauflösung aufgenommene Fermikante an Ag(110) bei tiefen Temperaturen: Die durchgezogene Linie zeigt eine Faltung der Fermifunktion mit einer Gaußverteilung der Breite ΔE_{Gauss} .

gibt eine Faltung der Fermifunktion bei $T = 59$ K mit einer Gaußverteilung der Breite (FWHM) von $\Delta E_{\text{Gauß}} = 8$ meV wieder. Da die Temperaturmessung über ein Thermoelement am Probenhalter bei tiefen Temperaturen jedoch signifikante Unsicherheiten beinhaltet und die tatsächliche Proben­temperatur tendenziell niedriger liegt, kann die nicht-thermische Verbreiterung $\Delta E_{\text{Gauß}}$ durchaus größer sein. Eine realistische Abschätzung dieses Meßfehlers ergibt $\Delta E_{\text{Gauß}} \leq 12$ meV.

Um diese Auflösung an Photoemissionslinien zu verifizieren, habe ich die Linienbreiten von Oberflächenzuständen auf Cu(111) und Cu(100) an hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone gemessen, da diese vielfach untersucht [45, 51] und gut bekannt sind. Allgemein zeigen diese Zustände eine parabolische Dispersion gemäß

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} (k_{\parallel} - k_{\parallel}^0)^2 \quad (3.3)$$

mit einer effektiven Masse m^* . Möchte man den Beitrag durch die endliche Winkelauflösung des Spektrometers gering halten, ist es günstig, sich zunächst auf Oberflächenzustände mit großer effektiver Masse zu beschränken. Dazu eignen sich die Zustände am $\bar{\text{M}}$ -Punkt von Cu(111) ($m^*/m = -2.47$) und Cu(100) ($m^*/m = -2.00$). In [45] werden die Linienbreiten mit Hilfe von SPALEED-Messungen auf „perfekt geordnete“ Oberflächen extrapoliert. Bei Raumtemperatur findet man so (36 ± 4) meV für den $\bar{\text{M}}$ -Oberflächenzustand auf Cu(111) bzw. (31 ± 4) meV auf Cu(100). Die Messungen am SCIENTA-Spektrometer stimmen gut mit diesen Werten überein: Der Oberflächenzustand bei $E_i = -1.91$ eV besitzt eine gemessene Breite von 34 meV am $\bar{\text{M}}$ -Punkt von Cu(111) (vergleiche Abbildung 3.4), während der Zustand am $\bar{\text{M}}$ -Punkt von von Cu(100) bei $E_i = -1.83$ eV eine Breite von 38 meV zeigt (vergleiche Abbildung 3.5). Trotz der relativ schwachen Dispersion dieser Oberflächenzustände können diese kleinen Halbwertsbreiten nur im *angular mode* des Linsensystems gemessen werden. Für Details siehe den folgenden Abschnitt.

Die Energieauflösung im XPS-Modus ($E_{\text{Pass}} \geq 40$ eV) kann im Gegensatz zum UPS-Modus leicht an der Fermikante bestimmt werden, da die thermische Verbreiterung stets klein gegen die Auflösung des Spektrometers ist. Abbildung 3.6 zeigt die Verteilung der Photoelektronen nach Anregung mit der AlK_{α} Linie ($\hbar\omega = 1486.6$ eV), gemessen bei $T = 58$ K und $E_{\text{Pass}} = 75$ eV bzw. $E_{\text{Pass}} = 150$ eV. Der *least-square-fit* ergibt hier $\Delta E_{\text{Gauß}} = 260$ meV bzw. $\Delta E_{\text{Gauß}} = 290$ meV. Im Rahmen der Fehlergrenzen verifiziert dies die Spezifikation von SCIENTA mit $\Delta E = 300$ meV. Daneben eignen sich die intensiven Ag $3d$ -Linien zur Charakterisierung des Spektrometers. Diese werden bei verschiedenen Passenergien gemessen. Erwartungsgemäß steigt die Zählrate mit der Passenergie stark an, während sich die gemessenen Halbwertsbreiten vergrößern. Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft die Ag $3d_{5/2}$ - und Ag $3d_{3/2}$ -Linie bei $E_{\text{Pass}} = 75$ eV mit einer Halbwertsbreite von

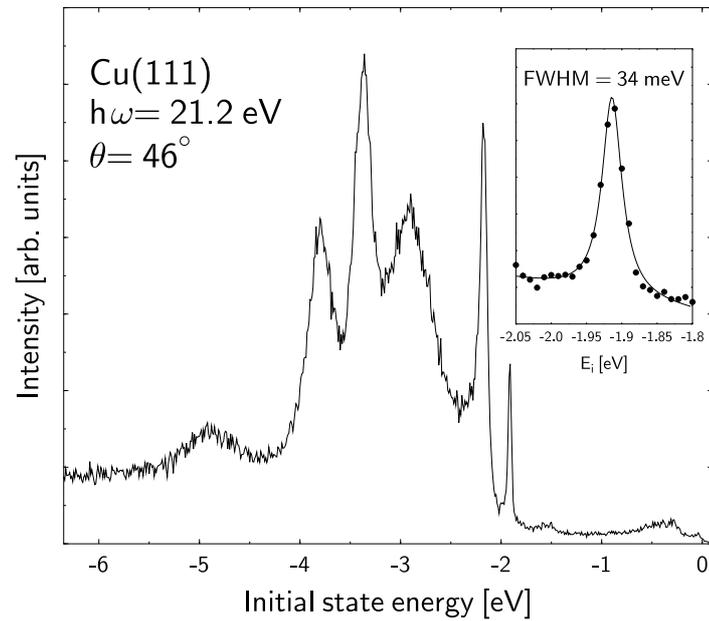


Abbildung 3.4: Photoelektronenspektrum von Cu(111): Der Oberflächenzustand am \bar{M} -Punkt ($E_i = -1.91$ eV) besitzt bei Raumtemperatur eine gemessene Breite von 34 meV.

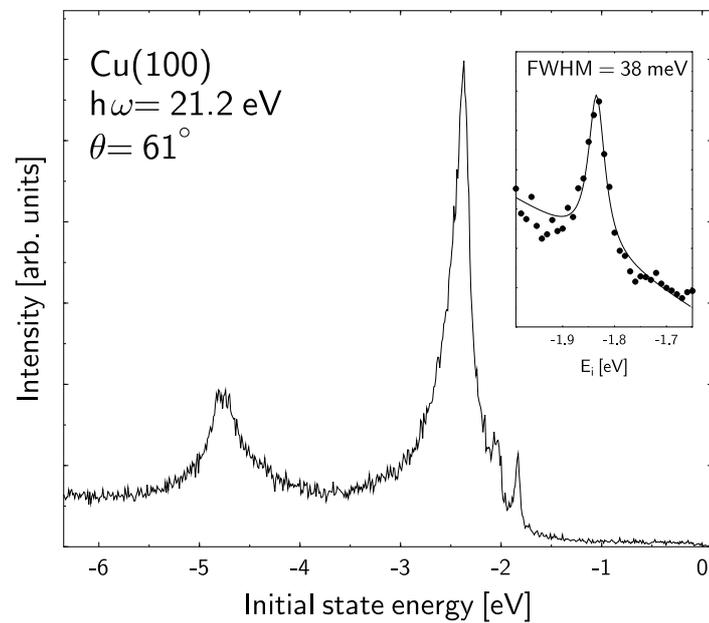


Abbildung 3.5: Photoelektronenspektrum von Cu(100): Der Oberflächenzustand am \bar{M} -Punkt ($E_i = -1.83$ eV) besitzt bei Raumtemperatur eine gemessene Breite von 38 meV.

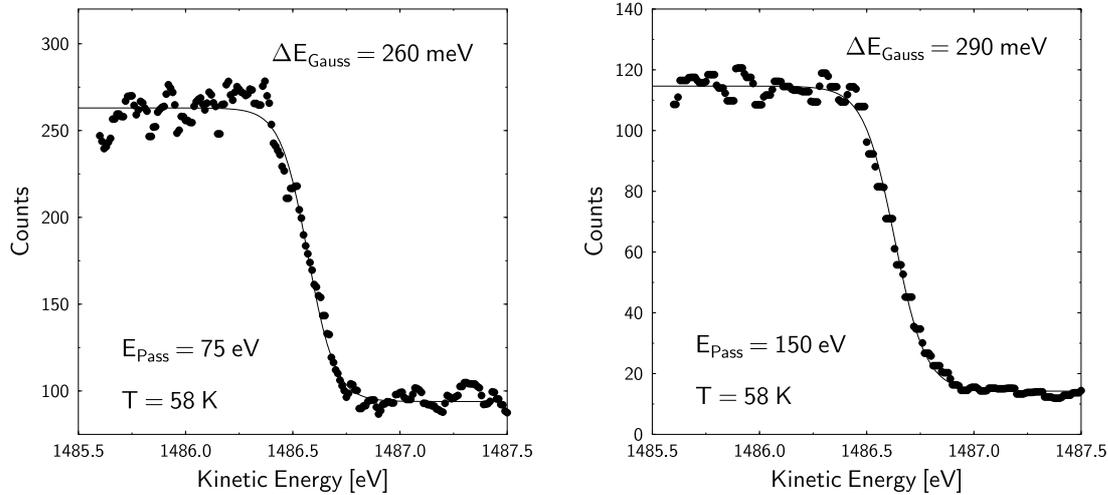


Abbildung 3.6: Fermikante, aufgenommen an Ag(110) mit monochromatisierter Al K_{α} Strahlung ($\hbar\omega = 1486.6$ eV) bei festen Linsenspannungen und $E_{Pass} = 75$ eV (links) bzw. $E_{Pass} = 150$ eV (rechts).

0.60 eV. Die Nebenpeaks bei jeweils 3.8 eV höherer Bindungsenergie $|E_i|$ entsprechen dem Energieverlust der hochenergetischen Photoelektronen durch Plasmonenanregung im Silber.

Um hohe Energieauflösungen auch bei niedrigen Zählraten (langen Meßzeiten) zu erzielen, muß das Spektrometer eine gute Langzeitstabilität besitzen. Daß dies erreichbar ist, zeigt Abbildung 3.8 an den Augerlinien (MNN) von Silber. Für die gezeigten Daten werden an verschiedenen Tagen 13 Spektren mit jeweils gleichen Einstellungen für E_{Pass} (75 eV) und den Punktabstand (50 meV) aufgenommen und anschließend addiert. Die Feinstrukturen im Summenspektrum, für das eine Gesamtmeßzeit von etwa 13 Stunden nötig war, belegen die hohe Reproduzierbarkeit der Messung. Neben einer wirkungsvollen elektromagnetischen Abschirmung der Meßkammer erfordert dies hochstabile Spannungsversorgungen für das Linsensystem und den Analysator. Diese optoelektronisch angesteuerten Hochspannungsmodule sind kalibriert und zeigen eine Drift von weniger als 10 ppm/Monat [46] solange die Klimaanlage die Raumtemperatur konstant hält. Zusätzlich werden alle über 12 bzw. 16 bit Digital-Analog-Wandler erzeugten Spannungen über RC-Filter (10k Ω , 2.2 μ F) direkt am Spektrometer geführt, um das Rauschen zu reduzieren.

Testmessungen zur Winkelauflösung: Wie oben bereits beschrieben, wird die hohe Winkelauflösung nur im *angular mode* der SCIENTA-Linse erreicht. Da-

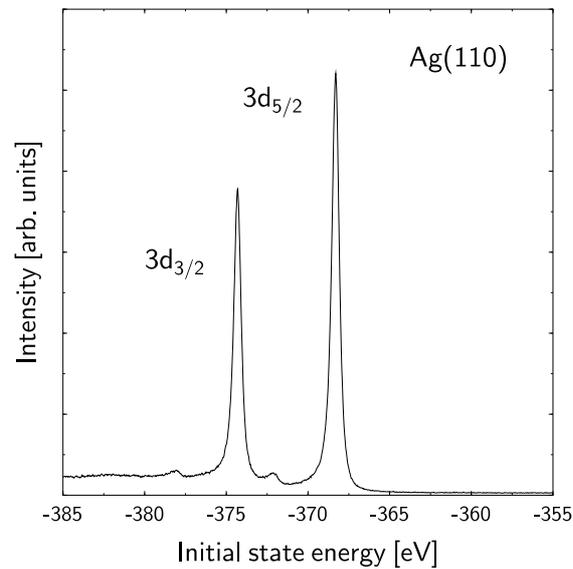


Abbildung 3.7: Spin-Bahn-aufgespaltene Ag $3d$ -Linien, angeregt mit monochromatisierter AlK_{α} Strahlung: Ihre asymmetrische Form läßt sich durch die Doniach-Sunjic-Funktion [9] beschreiben, siehe Kapitel 5. Die Nebenpeaks bei jeweils 3.8 eV höherer Bindungsenergie $|E_i|$ entsprechen dem Energieverlust durch Plasmonenanregung.

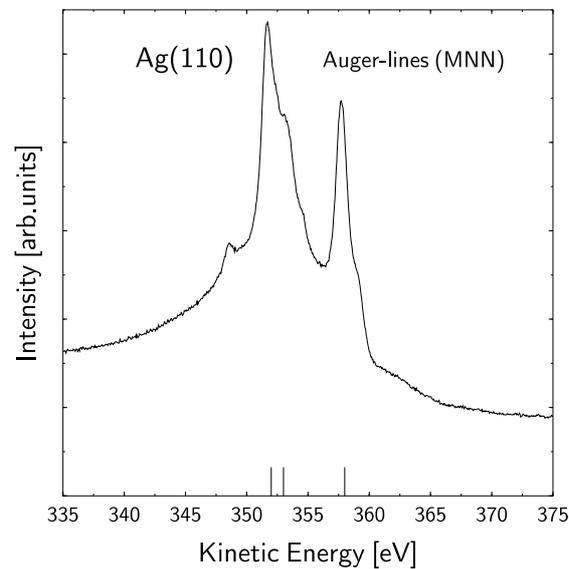


Abbildung 3.8: Augerlinien von Silber, angeregt mit monochromatisierter AlK_{α} Strahlung: Das dargestellte Spektrum zeigt die intensitätsschwachen Augerelektronen der MNN-Serie (Meßzeit etwa 13 Stunden). Die Markierungen auf der Energieachse entsprechen den in [52] angegebenen Peakpositionen bekannter Augerlinien.

bei werden etwa $\Delta\theta = \pm 4^\circ$ Raumwinkel so auf den zweidimensionalen Detektor abgebildet, daß – nach einer Softwarekorrektur der nichtlinearen Dispersion auf dem MCP – in x -Richtung der Emissionswinkel der Photoelektronen von rechts nach links zunimmt. Die energetische Verteilung der Elektronen variiert wie im *transmission mode* in y -Richtung auf dem MCP. Möchte man also „gewöhnliche“ winkelaufgelöste Spektren aufnehmen, muß der Meßbereich in x -Richtung eingeschränkt werden. Nutzt man nur 10% des Detektors erhält man eine nominelle Winkelauflösung von $\Delta\theta = \pm 0.4^\circ$. Hinsichtlich der benötigten Meßzeit ist dieser Modus allerdings ungünstig, da die Informationen auf 90% der MCP-Fläche nicht ausgelesen werden. Dieser Nachteil läßt sich nur umgehen, indem man den Detektor tatsächlich zweidimensional ausliest. Dadurch erhält man die Verteilung der Photoelektronen $f(\theta, E)$. Allerdings müssen für eine optimale Winkelauflösung die Linsenspannungen nachjustiert werden, so daß Elektronen mit gleichem Emissionswinkel über den gesamten Energiebereich als parallele Streifen auf den Detektor abgebildet werden.

Für einen realistischen Test der erreichten Winkelauflösung benötigt man elektronische Zustände, welche eine starke Energiedispersion mit dem Emissionswinkel zeigen. In diesem Sinn geeignete Zustände sind beispielsweise im sp -Band von Silber zu finden. Abbildung 3.9 zeigt, wie stark in diesem Fall die Linienbreite vom Meßmodus des Spektrometers abhängt. Im unteren Spektrum, aufgenommen im *transmission mode*, ist die Photoemissionslinie bei $E_i = -1.2$ eV deutlich verbreitert, da die Winkelauflösung etwa $\Delta\theta = \pm 3^\circ$ beträgt. Das obere Spektrum, aufgenommen im *angular mode* mit 20% der Detektorfläche, belegt den Einfluß der Winkelauflösung auf die Linienbreite. Eine Dispersion von etwa 250 meV/Grad (siehe Abbildung 3.10) für diesen Übergang aus dem sp -Band erfordert daher höchste k -Raum-Auflösung, wenn man intrinsische Linienbreiten aus den Spektren gewinnen möchte.

Als Testobjekte für die Winkelauflösung eignen sich außerdem die stark dispergierenden Shockley-Zustände auf den niedrigindizierten Edelmetalloberflächen, da sie kleine intrinsische Linienbreiten besitzen [14]. An ihnen können alle Vorteile der zweidimensionalen Auslesung des MCP im *angular mode* ausgenutzt werden:

- hohe Informationsdichte pro Spektrum, da die gesamte Dispersion gemäß Gleichung (3.3) gleichzeitig vermessen werden kann.
- keine Ungenauigkeit durch mechanische Verstellung des Manipulators, da die Probenposition für die gesamte Messung unverändert bleibt.

Zunächst wird der Oberflächenzustand am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von Cu(111) untersucht. Dieser besitzt eine effektive Masse von $m^*/m = 0.41$ und bei Raumtemperatur eine

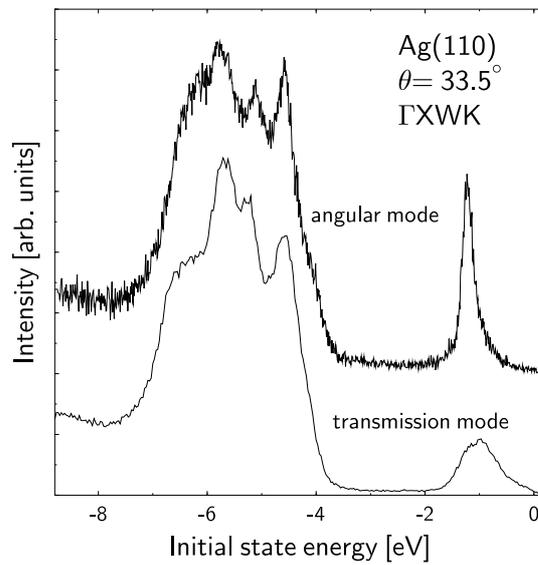


Abbildung 3.9: Betriebsarten der SCIENTA-Linse: Die verschiedenen Linienbreiten und relativen Intensitäten des stark dispergierenden Zustands bei $E_i = -1.2\text{ eV}$ verdeutlichen den Einfluß der Winkelauflösung. Im *transmission mode* beträgt diese etwa $\pm 3^\circ$, im *angular mode* hängt sie von der ausgelesenen Detektorfläche ab (hier etwa $\pm 0.8^\circ$).

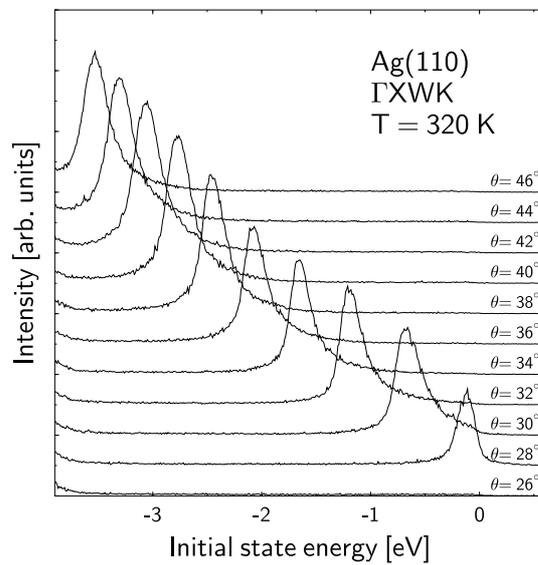


Abbildung 3.10: Dispersion des *sp*-Bandes in der Γ XWK-Spiegelebene von Ag(110), aufgenommen im *angular mode* der SCIENTA-Linse: Zur Messung der intrinsischen Linienbreite ist hier eine sehr gute Winkelauflösung nötig.

Bindungsenergie von $|E_0| = 0.42 \text{ eV}$ bei $\bar{\Gamma}$ [14]. Abbildung 3.11 zeigt die Intensitätsverteilung der Photoelektronen als Funktion des Emissionswinkels θ und der Anfangszustandssenergie E_i im Graustufenbild. Betrachtet man Schnitte bei konstanten Emissionswinkeln, erhält man konventionelle winkelaufgelöste Spektren, aus denen die Dispersion in Abbildung 3.12 ermittelt wird. Die Zunahme der Linienbreite zeigt direkt den Einfluß der endlichen Winkelauflösung durch die parabolische Dispersion. Zwar ist die Linienbreite (FWHM) von 85 meV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt im Vergleich mit anderen Untersuchungen [14] zu groß, jedoch wurden die hier vorgestellten Messungen einerseits in einem frühen Stadium des Experimentes durchgeführt, andererseits ist der verwendete Cu(111)-Kristall nominell nur auf $\pm 2^\circ$ orientiert. Messungen an demselben Cu(111)-Kristall in [45] ergeben minimale Linienbreiten von 70 meV bei Raumtemperatur, welche erst durch die oben beschriebene Extrapolation zur „perfekten Oberfläche“ auf 45 meV bei $T = 300 \text{ K}$ bzw. 22 meV bei $T = 0 \text{ K}$ führen.

Als weiteres und anspruchsvolleres Testobjekt wird der Oberflächenzustand am \bar{Y} -Punkt von Ag(110) untersucht: Seine Dispersion entlang $\bar{\Gamma Y}$ ist stärker ($m^*/m = 0.26$), und selbst bei $T = 58 \text{ K}$ beträgt seine Bindungsenergie nur 0.092 eV. Abbildung 3.13 zeigt die Intensitätsverteilung als Graustufenbild, Abbildung 3.14 die aus Schnitten gewonnene Dispersionskurve [53]. Eine realistische Abschätzung der Winkelauflösung auf dem Detektor aufgrund dieser Daten ergibt $\Delta\theta = \pm 0.5^\circ$ als obere Grenze. Nicht allein aus experimentell-apparativer Sicht sind Messungen an diesem System interessant, denn der Oberflächenzustand kann durch Variation der Temperatur be- bzw. entvölkert werden. Dies hat insbesondere Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Ag(110)-Oberfläche. In [53] wird gezeigt, daß die resonante Anregung aus diesem Oberflächenzustand in einen Bildladungszustand die Temperaturabhängigkeit der SHG-Intensität erklären kann. Für Details hierzu sei auf [53] verwiesen.

Wie bereits im vorangehenden Abschnitt angedeutet, können Experimente zur Linienbreite des Tamm-Oberflächenzustands um den \bar{M} -Punkt von Cu(100) trotz seiner relativ großen effektiven Masse ebenfalls nur im *angular mode* der SCIENTA-Linse durchgeführt werden. In Abbildung 3.15 erkennt man die Intensitätsverteilung des von den d -Bändern abgespaltenen Oberflächenzustandes. Daneben sind drei Spektren mit von unten nach oben abnehmender Detektorfläche (zunehmender Winkelauflösung) dargestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit diesem Spektrometer sowohl im UPS- als auch im XPS-Modus Energieauflösungen nahe den theoretischen Grenzen erreicht werden können. Ob die bestmögliche Winkelauflösung ($\pm 0.2^\circ$ für die zentralen $\pm 4^\circ$) tatsächlich erreicht wird, ist dagegen schwieriger zu testen. Aus den Experimenten zur Dispersion der Shockley-Zustände ist nur eine obere Grenze von 0.5° abschätzbar. Zur Messung intrinsischer Linienbreiten kleiner als 30 meV

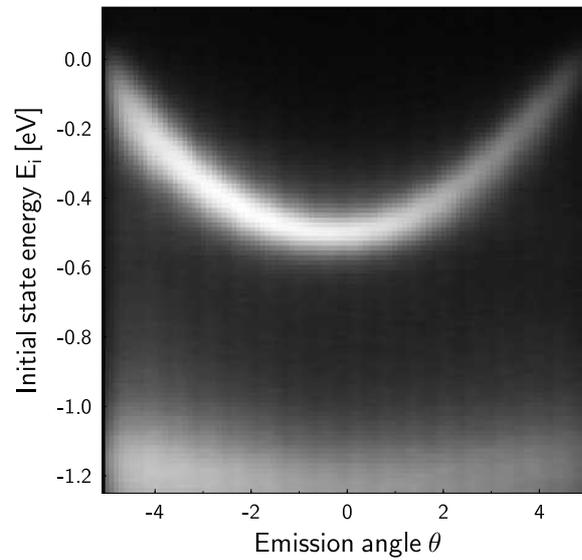


Abbildung 3.11: Oberflächenzustand auf Cu(111) um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt: Die unterschiedlichen Intensitäten der beiden Parabeläste im Graustufenbild beruhen vermutlich auf einem Polarisationsseffekt [14]. Außerdem erkennt man die Unterkante der projizierten Volumenbandlücke [9] bei $E_i = -1.1$ eV.

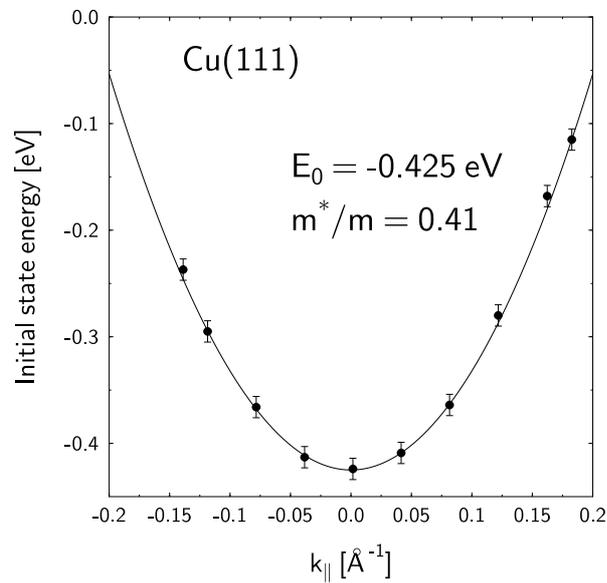


Abbildung 3.12: Dispersion des Oberflächenzustands um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt, ausgewertet durch Schnitte bei konstantem Emissionswinkel in Abbildung 3.11.

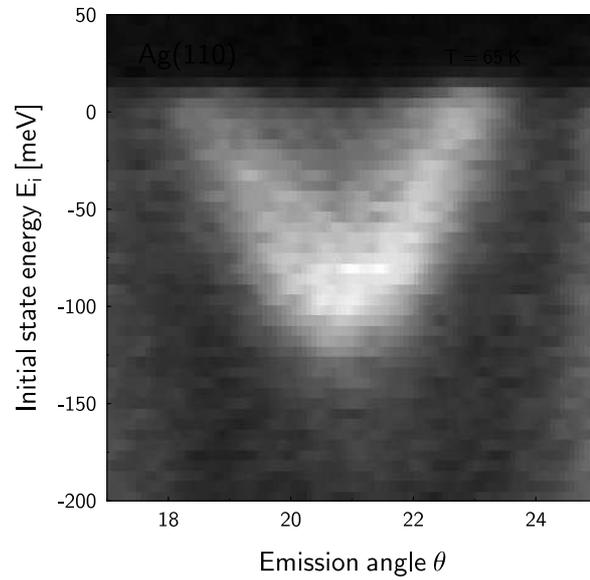


Abbildung 3.13: Oberflächenzustand auf Ag(110) um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt, Intensitäten als Graustufenbild [53]

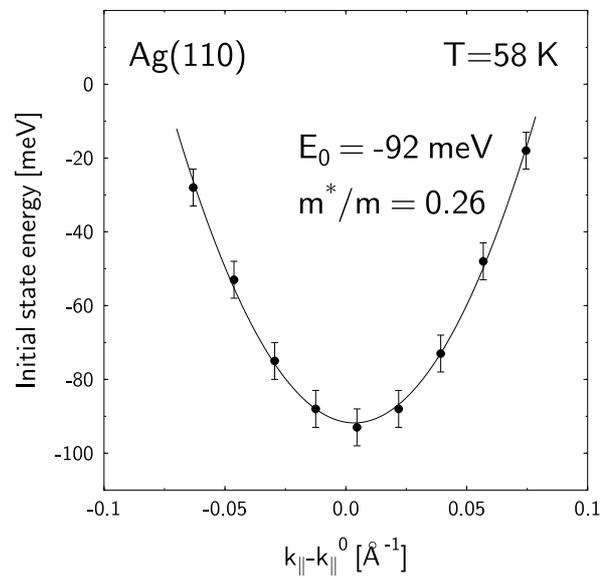


Abbildung 3.14: Dispersion des Oberflächenzustands um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt [53]

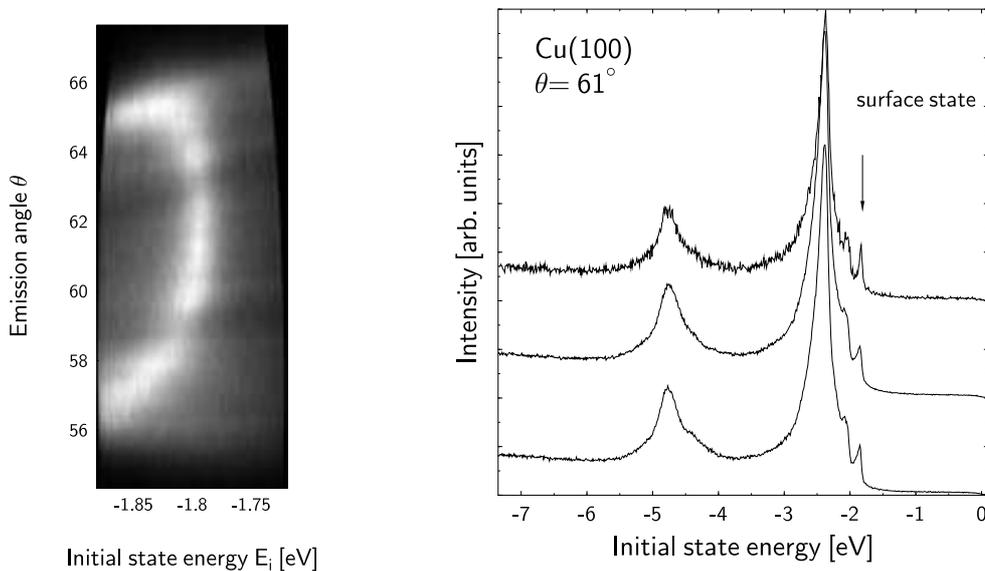


Abbildung 3.15: Oberflächenzustand auf Cu(100) um den \bar{M} -Punkt: Intensitäten als Graustufenbild (links), verschiedene Schnitte durch die Intensitätsverteilung zeigen den Beitrag der Winkelauflösung zur Linienbreite (rechts).

[14, 51] müssen allerdings neben einer sehr guten Präparation der Oberflächen besondere Anstrengungen unternommen werden:

- optimale Einstellungen der zahlreichen Linsenspannungen
- Abschirmung von hochfrequenten Wechselfeldern, die insbesondere durch den Manipulator eingekoppelt werden
- vollständige Entmagnetisierung aller Komponenten einschließlich des Linsensystems und Manipulators (Magnetfeldgradienten)

Anmerkungen zur Zählrate: Durch die Kombination des Linsensystems mit hoher Transmission und der intensiven UV-Lampe können Photoelektronenspektren mit guter Statistik innerhalb kurzer Zeit mit der oben beschriebenen Auflösung aufgenommen werden. Zur Bestimmung der absoluten Zählrate sind allerdings einige apparative Details zu beachten: Das *multi-channel-plate* wird nicht – wie meist üblich – direkt elektronisch ausgelesen, sondern die Elektronenschauer hinter dem MCP (Verstärkung 10^7) werden auf einen Phosphorschirm beschleunigt und erzeugen dort „Lichtblitze“. Über eine CCD-Kamera werden diese ortsaufgelöst gezählt. Eine derartige indirekte optische Auswertung des MCP ist zwar

vorteilhaft hinsichtlich der einfacheren Ausleselektronik, allerdings stimmt die Zahl der belichteten Pixel auf dem CCD-Chip nicht mit der Anzahl der Lichtblitze überein.² Um dennoch ein Maß für die tatsächliche Zählrate zu erhalten, ist eine sogenannte *multiple-counting-calibration* notwendig, durch welche für jede Passenergie einzeln ein Mittelwert für die Zahl der Elektronen pro aktiviertem Pixel auf dem CCD-Chip ermittelt wird. Dazu kann das statistische Rauschen in einem strukturlosen Teil des Photoelektronenspektrums, das sich näherungsweise durch eine Poissonstatistik beschreiben läßt, genutzt werden. Die Varianz σ^2 im Zählratenexperiment ist dann gleich der Zahl N der wirklich unabhängigen Ereignisse, d. h. $N/\sigma^2 = 1$. Ersetzt man dagegen N durch die Anzahl der im CCD-Chip belichteten Pixel n , erhält man den sogenannten *multiple-counting-factor* (MCF), also $n/\sigma^2 = \text{MCF}$. Abbildung 3.16 zeigt beispielhaft das statistische Rauschen oberhalb der d -Bänder von Silber für $m = 200$ Punkte. Für jede Energie wird die Differenz zum linear angenommenen Untergrund $g(x)$ zur Berechnung der Varianz ausgewertet, um daraus den MCF zu bestimmen. Dieser Korrekturfaktor kann im Meßprogramm manuell für jede Passenergie eingegeben werden, da er sich mit der Zeit verändern kann.

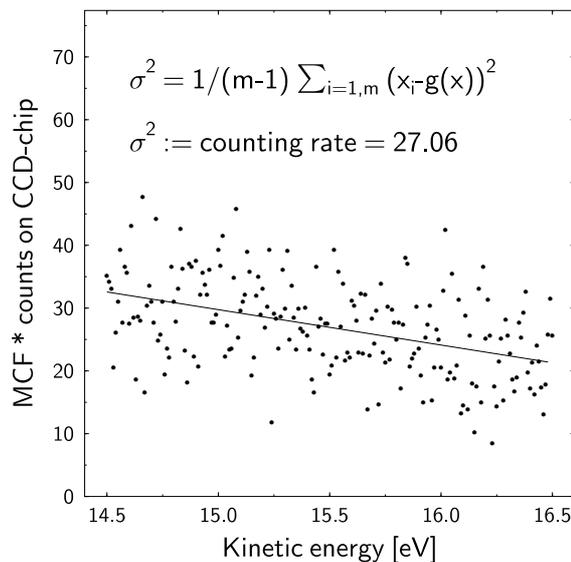


Abbildung 3.16: Statistische Auswertung des Rauschens im Spektrum von Ag(110) zur Bestimmung des *multiple-counting-factors*

²Im Mittel werden sechs Pixel des CCD-Chips durch einen Lichtblitz aktiviert.

Neben der Bestimmung des *multiple-counting-factor* muß die begrenzte Dynamik des MCP bei einigen Experimenten beachtet werden. Durch die Optimierung des gesamten Spektrometers auf hohe Intensitäten sind Zählraten von 10^5 Hz auch bei sehr guter Energieauflösung erreichbar. Da der Detektor bei diesen Intensitäten sein lineares Ansprechverhalten verliert, können Photoemissionsspektren mit in den Peakmaxima verfälschten Zählraten gemessen werden. Dies ist insbesondere in den *d*-Bändern der Edelmetalle bei Anregung mit $\hbar\omega = 21.22$ eV ein Problem, weil die UV-Lampe nur bei einem hohen Photonenfluß betrieben werden kann. Die in Abbildung 3.17 dargestellten Spektren, aufgenommen in *angular mode* bei kleinstmöglicher Passenergie ($E_{Pass} = 2$ eV) und Analysatorblende ($s = 1$ mm), zeigen bei Emissionswinkeln um $\theta = 50^\circ$ und $E_i = -5.25$ eV das oben beschriebene Sättigungsverhalten. Daß die Intensitäten um die Normalemission $\theta = 0^\circ$ in den *d*-Bändern deutlich geringer sind, ist eine Konsequenz der Bandstruktur nahe des X-Punktes: Bei den entsprechenden Endzustandsenergien $E_f = E_i + \hbar\omega \approx 16.5 - 17.5$ eV liegt hier eine Bandlücke des Volumenkristalls. Übergänge mit kleinen Wirkungsquerschnitten sind dadurch nur in gedämpfte Grenzflächenzustände möglich. Für weitere Details hierzu siehe Kapitel 4. Nicht nur um die „zu hohen“ Zählraten unverfälscht messen zu können, ist es naheliegend, den Analysator bei Passenergien $E_{Pass} < 2$ eV zu betreiben. Dies erfordert allerdings die Berechnung aller Linsenspannungen für diesen neuen Modus und wurde bisher nicht durchgeführt.

3.1.3 ECR-Lampe und Monochromator

In der wassergekühlten Brennkammer der UV-Lampe (Gammadata VUV 5000) wird durch Einkopplung von Mikrowellen (10 GHz, 250 W) eine Heliumgasentladung aufrechterhalten. Im gekreuzten elektrischen und permanent-magnetischen Feld bewegen sich Elektronen mit einer Umlauffrequenz von 10 GHz auf kreisförmigen Trajektorien (*electron cyclotron resonance*, ECR). Bei einem Heliumdruck von etwa 70 mbar können die Elektronen Stoßanregungen von neutralem (He I) und einfach ionisiertem (He II) Helium induzieren. Verschiedene Photonenenergien im VUV-Bereich werden bei Relaxation emittiert (Tabelle 3.1). Der hohe Anteil der He II-Linien beruht auf dem niedrigen Betriebsdruck in der Brennkammer. Die Selbstabsorption in der Gasentladung, besonders bei $\hbar\omega = 21.22$ eV entscheidend für die Linienbreiten im Spektrum der UV-Lampe, wird dadurch ebenfalls reduziert. Eine Linienbreite von 1.2 meV, gemessen bei $\hbar\omega = 21.22$ eV [46], ermöglicht hochaufgelöste Spektroskopie mit dieser UV-Lampe.

Unter einem Öffnungswinkel von 10° treffen etwa 10^{14} Photonen pro Sekunde

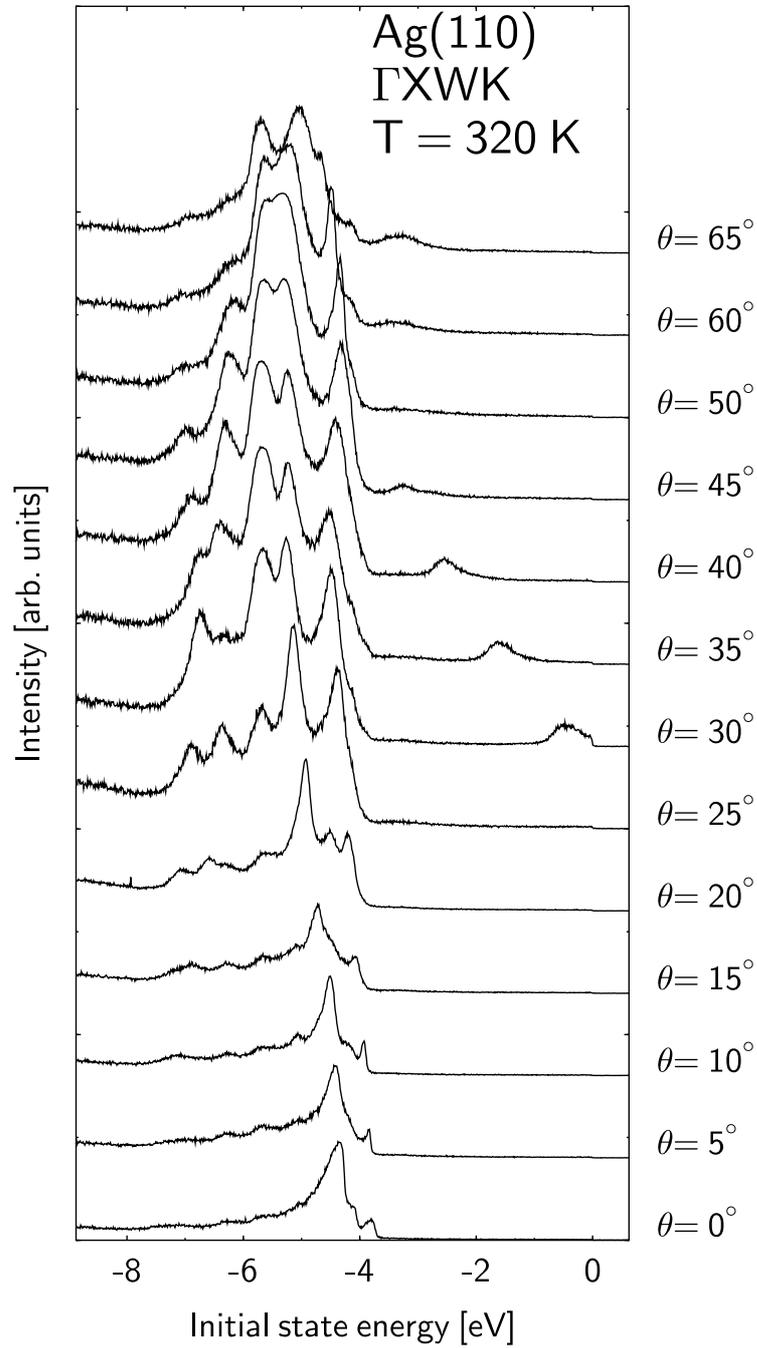


Abbildung 3.17: Winkelserie an Ag(110): Die geringen Intensitäten um $\theta = 0^\circ$ sind auf die Anregung in eine Bandlücke um den X-Punkt der Volumenbandstruktur zurückzuführen. Bei $\theta = 50^\circ$ und $E_i = -5.25$ eV sättigt das MCP.

LINIE	$\hbar\omega$	BEOB.	ANTEIL [46]
He I $_{\alpha}$	21.22 eV	ja	$\approx 82\%$
He I $_{\beta}$	23.09 eV	ja	$\approx 8\%$
He I $_{\gamma}$	23.74 eV	ja	
He I $_{\delta}$	24.05 eV	ja	
He I $_{\epsilon}$	24.21 eV	nein	
He II $_{\alpha}$	40.81 eV	ja	$\approx 10\%$
He II $_{\beta}$	48.37 eV	ja	
He II $_{\gamma}$	51.02 eV	ja	
He II $_{\delta}$	52.24 eV	nein	

Tabelle 3.1: Im Spektrum der ECR-Lampe vorkommende und beobachtete Linien

das toroidförmige, platinbeschichtete Monochromatorgitter³ (Jobin-Yvon [54]), welche das Licht entsprechend seiner Wellenlänge in verschiedene Richtungen reflektiert (siehe Abbildung 3.18). Mit 1200 Linien/mm ist das Gitter auf maximale Effektivität bei $\hbar\omega = 40.81$ eV optimiert und man erhält in erster Beugungsordnung schließlich $5 \cdot 10^{12}$ Photonen pro Sekunde bei $\hbar\omega = 21.22$ eV bzw. $1 \cdot 10^{12}$ Photonen pro Sekunde bei $\hbar\omega = 40.81$ eV [46]. Durch Rotation des Gitters um $\pm 8^\circ$ können diese unter einem Lichteinfallswinkel von 45° auf die Probe fokussiert werden. Dort kann für die verschiedenen Photonenenergien der Photostrom als Maß für die ankommende Intensität gemessen werden. Man erhält jeweils in erster Beugungsordnung $I(21.22 \text{ eV}) = 1.8 \text{ nA}$ und $I(40.81 \text{ eV}) = 0.6 \text{ nA}$. Es zeigt sich, daß weder He I $_{\beta}$ und He I $_{\gamma}$ noch He II $_{\beta}$ und He II $_{\gamma}$ durch das Monochromatorgitter hinreichend getrennt werden können. Daher erscheinen in Photoemissionspektren mit $\hbar\omega = 23.09$ eV bzw. $\hbar\omega = 48.37$ eV stets deutliche „Satellitenpeaks“ aufgrund der nicht abgetrennten Anregungsenergien ($\hbar\omega = 23.74$ eV bzw. $\hbar\omega = 51.02$ eV). Abbildung 3.19 zeigt beispielhaft die Photoelektronenspektren von Ag(110) in Normalemission mit He I, bei zwei verschiedenen Monochromatorstellungen, jeweils auf $\hbar\omega = 21.22$ eV (unten) bzw. $\hbar\omega = 23.09$ eV (oben) optimiert. In vielen Fällen sind die Photoemissionslinien hinreichend scharf und separiert, so daß diese Nebenpeaks die Auswertung der Spektren nicht beeinflussen. Vielmehr ist es die hohe Transmission durch den Monochromator, nicht eine auf Kosten der Intensität verbesserte spektrale Auflösung, durch welche Photoemissionsexperimente auch mit $\hbar\omega = 23.09$ eV und $\hbar\omega = 48.37$ eV erst möglich werden [55]. Insbesondere die hohen Photonenenergien sind für Rumpfniveauspektroskopie mit sehr guter Energieauflösung interessant.

³Größe $80 \times 30 \text{ mm}^2$, Fokusslänge zur Brennkammer $L_a = 246.5 \text{ mm}$

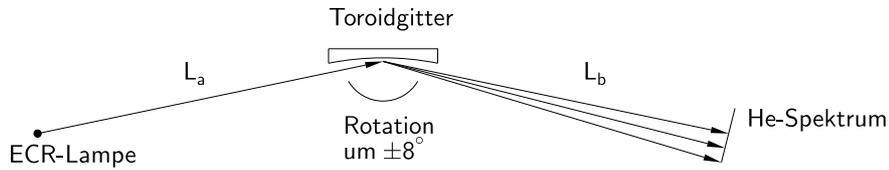


Abbildung 3.18: Toroidgitter des Monochromators: Es zerlegt das Spektrum der ECR-Lampe, so daß durch Rotation die gewünschte Linie auf die Probe fokussiert werden kann.

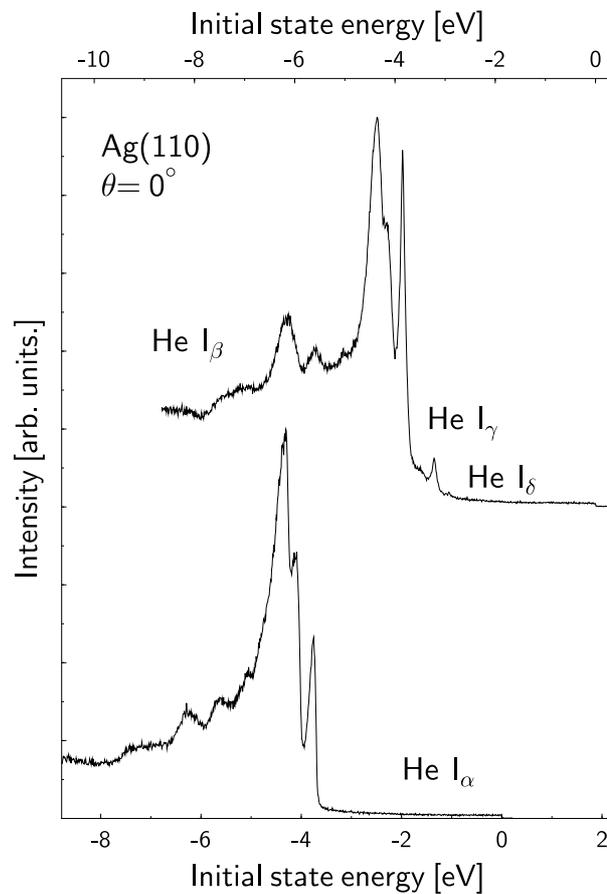


Abbildung 3.19: Ag(110) in Normalemission, angeregt mit den verschiedenen Linien von He I: Der Monochromator trennt nur die He I $_{\alpha}$ -Linie hinreichend ab (unten). Das Verhältnis von He I $_{\beta,\gamma,\delta}$ kann durch die Stellung des Gitters zwar beeinflusst werden, die He I $_{\gamma,\delta}$ -Linien können jedoch nicht vollständig unterdrückt werden (oben).

Durch die unvermeidliche Oberflächenrauigkeit und mögliche Kontamination des Gitters sowie die hohe Lichtintensität vor dem Monochromator wird Streulicht, im wesentlichen mit $\hbar\omega = 21.22$ eV, auch außerhalb der jeweiligen Beugungsmaxima reflektiert [56]. Obwohl dessen Intensität, bezogen auf das erste (nullte) Maximum bei weniger als 5% (1%) liegt, können die dadurch angeregten niederenergetischen Elektronen jene Rumpfniveaulinien überdecken, die mit der relativ geringen Intensität bei He II $_{\beta}$ spektroskopiert werden sollen [55].

Das in der ECR-Lampe erzeugte UV-Licht ist zwar unpolarisiert, aber durch Reflexion am platinbeschichteten Gitter kann aus der unterschiedlichen Reflektivität von *s*- und *p*-polarisiertem Anteil eine unvollständige Polarisation des Lichtes resultieren, die auch in den Intensitäten der Photoelektronenspektren beobachtbar ist. Um diesen Effekt abzuschätzen, kann man vereinfachend die Fresnelgleichungen mit den optischen Konstanten für Platin benutzen: Bei einem (mittleren) Lichteinfallswinkel von 70° und $n(21 \text{ eV}) = 0.81 + i0.94$ bzw. $n(41 \text{ eV}) = 0.81 + i0.23$ [57] erhält man in Reflexion, d.h. nullte Beugungsordnung des Monochromators, einen Polarisationsgrad $P(21 \text{ eV}) = 38\%$ bzw. $P(41 \text{ eV}) = 22\%$. Bezüglich jener Ebene, die durch Probennormale und Detektorrichtung der Elektronen festgelegt wird, ist das ankommende Licht unvollständig *p*-polarisiert. Eine quantitative Überprüfung mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie wird im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Wie in [58, 59] gezeigt, eignen sich dazu zwei adsorbatinduzierte Zustände im System Cu(110)O(2×1) besonders gut, da sie allein durch *s*- bzw. *p*-polarisiertes Licht angeregt werden. Daß Polarisationseffekte einen starken Einfluß auf die Intensitäten einzelner Photoemissionslinien haben, zeigt der Peak bei $E_i = -3.8$ eV in Abbildung 3.20. Beide Spektren, aufgenommen an Ag(110) bei $\theta = 0^\circ$, unterscheiden sich durch die relative Lage der Lichteinfallsebene zu den Kristallachsen. Durch azimuthale Drehung des Kristalls um 90° wird die Lichteinfallsebene aus der Γ LUX-Ebene (unten) in die Γ XWK-Ebene (oben) gelegt. Wäre das eingestrahelte Licht unpolarisiert, dürften sich die Intensitäten bei senkrechten Lichteinfall nicht ändern bzw. bei einem Lichteinfallswinkel von 45° gemäß den Fresnelgleichungen nur um einen Faktor kleiner als 1.2. Daher kann die deutliche Intensitätsänderung bei $E_i = -3.8$ eV als qualitative Bestätigung einer unvollständigen Polarisation des Lichtes durch den Monochromator angesehen werden.

3.1.4 Abkoppelbare Probenkühlung

Da die Lebensdauer eines Photoloches aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung teilweise stark von der Temperatur abhängt, sind Messungen bei tiefen Temperaturen zur Bestimmung intrinsischer Linienbreiten unumgänglich. Eine wirksame Probenkühlung muß daher verschiedene, sich teilweise widersprechende

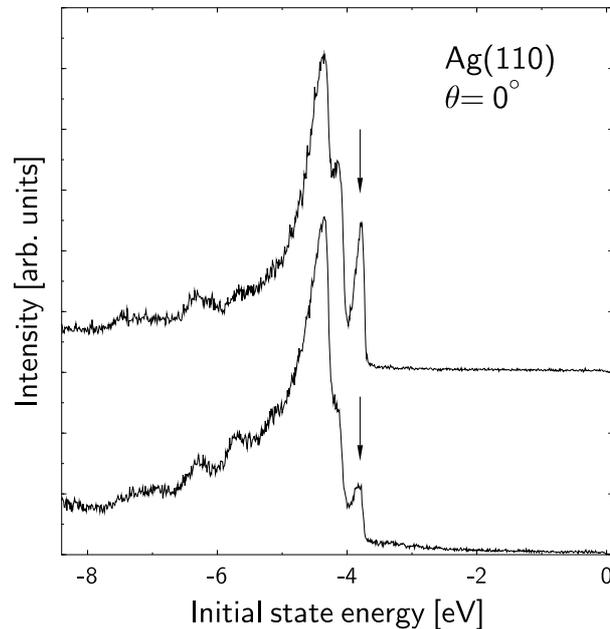


Abbildung 3.20: Polarisierungseffekt in Normalemission von Ag(110) durch azimuthale Drehung des Kristalls: Die Lichteinfallsebene lag unten (oben) in der FLUX- (FXWK-) Ebene. Der Lichteinfallswinkel betrug jeweils 45° zur Probennormalen.

Anforderungen erfüllen:

- Die Probe soll in möglichst kurzer Zeit (≤ 30 Minuten) auf tiefe Temperaturen ($T \leq 50$ K) abkühlbar sein, um die Kontamination aus dem Restgas gering zu halten.
- Es sollen Messungen bei variabler Temperatur durchführbar sein, um die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten direkt messen zu können.
- Während der Präparation muß die Probe und der Halter über lange Zeiten auf hohe Temperatur ($T = 800$ K) erwärmt werden können, ohne daß die Kühlung thermisch zu stark belastet wird.

Durch eine an- und abkoppelbare Kühleinheit lassen sich diese Forderungen weitgehend erfüllen: Der He-Kryostat (APD Cryogenics) wird über einen Balg und eine xyz -Verschiebung direkt an die Meßkammer angebaut, so daß er mit dem Ankopplungsmechanismus unabhängig von der Probenpräparation vorgekühlt werden kann. – Das Klappenventil zur Präparationskammer verhindert dabei die

Physisorption des Sputtergases auf der kalten Oberfläche des Kryostaten. Aufgrund der großen Wärmekapazität der gesamten Kühlung ist es nun möglich, den Kupferprobenhalter⁴ relativ massiv und stabil zu konstruieren. Eine gute Wärmeleitung wird dann durch eine nicht zu geringe Anpreßkraft und -fläche möglich. Die Ankopplung selbst wird hier mit einem 25 mm langen Dorn am Probenhalter und einem Kupferstab mit Loch und innenliegender Kupferlitze am He-Kryostaten realisiert. Alle Oberflächen werden hochglänzend poliert, um durch einen hohen Reflexionsgrad die Wärmeeinstrahlung aus der Umgebung gering zu halten.

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Typ-K Thermoelement am Probenhalter – mit einem Referenzpunkt bei $T = 273\text{ K}$ – sowie einem Tieftemperatur-Thermoelement⁵ am Kryostaten. Abbildung 3.21 zeigt die gemessene Abkühlphase des Probenhalters nach der Ankopplung an den 34 K kalten Kupferstab. Die

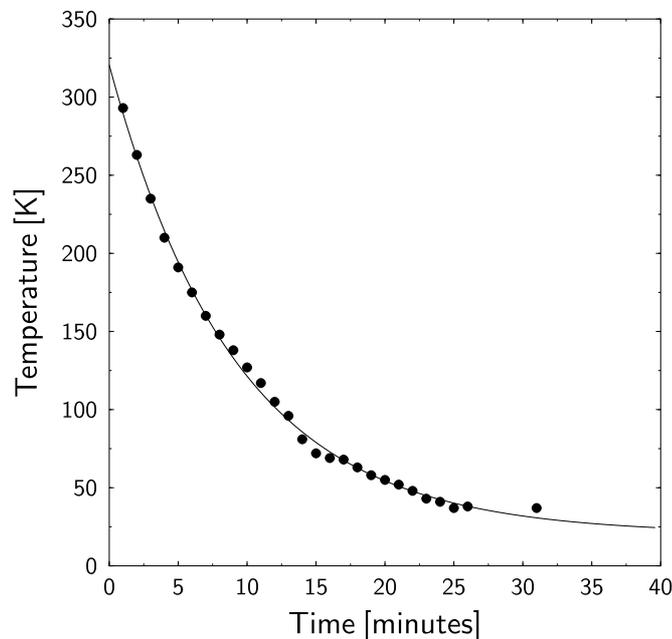


Abbildung 3.21: Test der Probenkühlung: Eine Zeitkonstante von $\tau = 9.2$ Minuten ermöglicht ein schnelles Abkühlen der Kristalls.

experimentell beobachtete Temperaturabnahme

$$T(t) = T_{Ende} + (T_{Anfang} - T_{Ende})e^{-t/\tau} \quad (3.4)$$

⁴OFHC (*Oxygen Free High Conductivity*)-Kupfer

⁵Chromel-AuFe (Au-0.07%/Fe gegen Chromel)

mit der Zeitkonstanten $\tau = 9.2$ Minuten entspricht dem Wärmeübergang zu einem großen „Kältereservoir“ (Kryostat), dessen eigene Erwärmung vernachlässigt werden kann.

Um auch bei Proben Temperaturen $35 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ Photoemissionsmessungen durchzuführen, kann die Anpreßkraft reduziert und mit der Widerstandsheizung Wärme zugeführt werden. Einerseits macht der massive Probenhalter diese Temperaturregulierung relativ träge, andererseits kann die gewünschte Temperatur über hinreichend lange Zeit mit $\Delta T \leq 5 \text{ K}$ gehalten werden. Die Nachteile dieser Konstruktion sind eine gegenüber einer festen Probenkühlung erhöhte Endtemperatur sowie die schwer kontrollierbare mechanische Beanspruchung beim Ankoppeln des Probenhalters im UHV.

Als Testsystem für die hier beschriebene abkoppelbare Kühleinheit dient u. a. die Cu(100)-Oberfläche, der bei tiefen Temperaturen Xenongas angeboten wird. Dieses physisorbiert lagenweise [60] und modifiziert dabei die Photoelektronenspektren in charakteristischer Weise. Wie in Abbildung 3.22 sichtbar, treten in Normalemission zwischen $E_i = -8.5 \text{ eV}$ und $E_i = -5.0 \text{ eV}$ mehrere Peaks auf, deren Intensität und Lage eine Funktion der Xenonbedeckung ist [60].

3.2 Aufbau des Experiments bei BESSY

3.2.1 Im Überblick

Die Experimente am Berliner Elektronen Speicherring für Synchrotron Strahlung (BESSY I) werden an einem Meßplatz durchgeführt, welcher im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes Nr. 5 („Höchstauflösende Photoelektronenspektroskopie an korrelierten neuen Materialien“) eingerichtet worden ist. Dieser verfügt über alle Standardkomponenten, die zur Messung von Linienbreiten notwendig sind:

- ein hochauflösendes Spektrometer mit drei channeltrons (Omicron AR 65), das im UHV über ein Zwei-Achsen-Goniometer um die Meßposition herumgefahren werden kann (Abbildung 3.23)
- ein Manipulatorkryostat mit fünf Freiheitsgraden und einer Verdampferstufe mit $\text{He}_{(l)}$ für Proben Temperaturen $10 \text{ K} \leq T \leq 430 \text{ K}$ (VAB Elmshorn)
- ein LEED/Auger-System mit Verschiebemechanik (VSI)
- ein System von Justagelasern für die genaue Positionierung der Probe im Fokus des Monochromators und Analysators

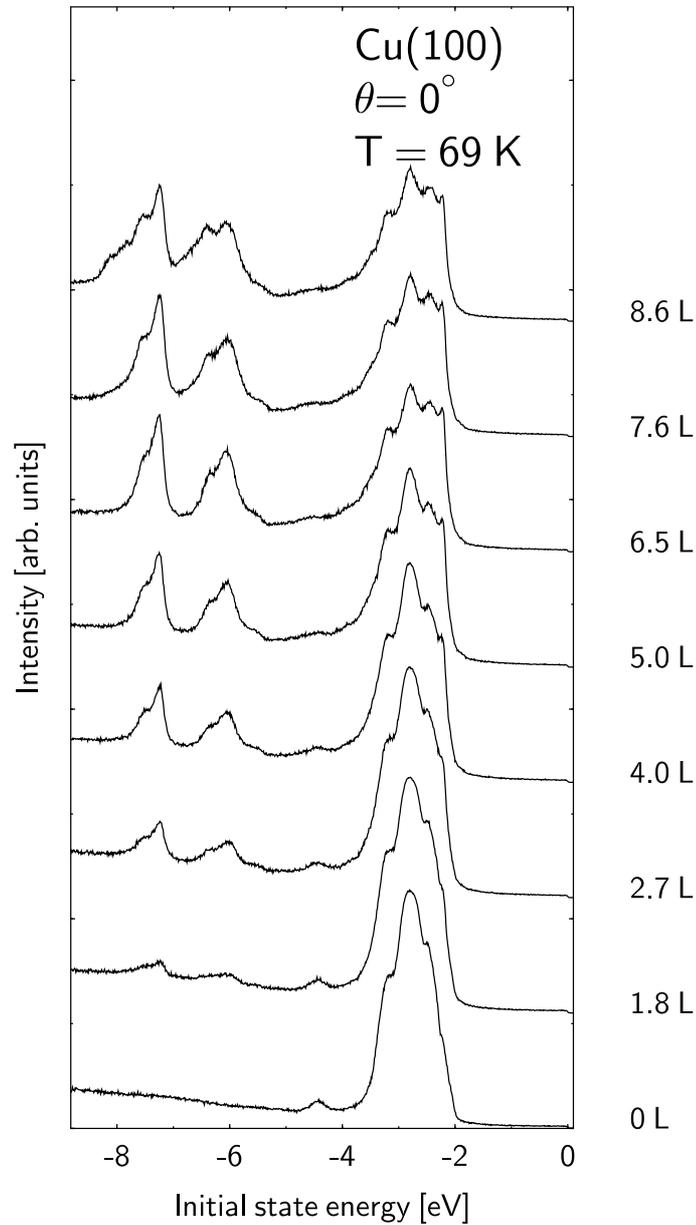


Abbildung 3.22: Physisorption von Xenon auf Cu(100): Bei den hier erreichbaren Temperaturen adsorbiert das Edelgas lagenweise auf dem Substrat. Zwischen $E_i = -8.5$ eV und $E_i = -5.0$ eV werden bedeckungsabhängig verschiedene Photoemissionslinien beobachtet. Die Veränderung der Intensitäten im *d*-Band von Kupfer ist noch unverstanden.

- eine Präparationskammer mit Magnettransfersystem für den Probenhalter (Abbildung 3.25)
- ein Manipulator mit eingebauter Probenheizung für Temperaturen bis $T = 800$ K und einer Argonionenkanone zum Sputtern

Die gesamte UHV-Apparatur ist platzsparend und transportabel auf einem Stahlgerüst aufgebaut, wodurch diese mit geringem Aufwand an verschiedenen Synchrotronstrahlrohren einsetzbar ist. Die Präparations- und Meßkammer besitzen ein getrenntes Pumpsystem, mit welchem ein Basisdruck von $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar bzw. $p = 9 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht wird. Durch den Einsatz einer Kryopumpe kann der Druck während der Messungen auf $p = 3 \cdot 10^{-11}$ mbar reduziert werden, um besonders bei gekühlter Probe die Kontamination aus dem Restgas gering zu halten. Während unserer zweiwöchigen Meßzeit war diese Apparatur am 2m-SEYA-Monochromator bei BESSY I aufgebaut, wo über ein bewegliches Gitter (1200 Linien/mm) Photonen mit Energien zwischen $\hbar\omega = 5$ eV und $\hbar\omega = 50$ eV auf die Probe fokussiert werden können [61]

3.2.2 Messungen am 2m-SEYA-Monochromator

Eine detaillierte Charakterisierung des Spektrometers sowie der anderen Komponenten soll hier nicht durchgeführt werden. Alle wesentlichen Informationen sind in [62, 63] zusammengefaßt. Durch eine kurze Beschreibung der experimentellen Voraussetzungen soll eine Beurteilung der durchgeführten Messungen möglich werden.

Die Energieauflösung des Analysators wird zunächst durch Edelgasspektren mit Hilfe einer konventionellen Heliumgasentladungslampe überprüft. Aus den gemessenen Linienbreiten ΔE_{ges} kann – nach Berücksichtigung der Dopplerverbreiterung ($\Delta E_{Dopp} = 4.6$ meV) und der spektralen Breite der anregenden UV-Strahlung ($\Delta E_{He} = 3$ meV) entsprechend Gleichung (3.2) – die Auflösung des Spektrometers ΔE_{Sp} bestimmt werden (Tabelle 3.2). Diese Werte liegen nahe an den aus Gleichung (3.1) berechneten Auflösungen und zeigen, daß auch mit relativ kleinen und beweglichen Halbkugelanalysatoren hohe Auflösungen erreichbar sind. Aussagekräftiger als diese Werte sind jedoch Messungen am Speicher-ring, bei denen die Fermikante von aufgedampften Goldfilmen bei $T = 12.5$ K als Testobjekt ausgewählt wird. Die Eintritts- bzw. Austrittsblenden des 2m-SEYA-Monochromators wird auf $75\mu\text{m}$ gestellt, so daß bei $\hbar\omega = 6$ eV eine Auflösung von $\Delta E_{Mon} = 2$ meV erreicht wird. Aus den gemessenen Breiten ΔE_{ges} läßt sich dann der Beitrag ΔE_{Sp} unter realistischen Bedingungen ermitteln (Tabelle 3.3). Die Energieauflösung von weniger als 10 meV läßt sich allerdings insbesondere

E_{Pass}	ΔE_{ges}	ΔE_{Sp}
0.5 eV	8.8 meV	6.9 meV
1.0	11.3	9.9
2.0	18.0	17.1
5.0	40.4	40.0

Tabelle 3.2: Aus Gasspektren mit $\hbar\omega = 21.2\text{ eV}$ bestimmte Energieauflösung des Spektrometers [62]

E_{Pass}	ΔE_{ges}	ΔE_{Sp}
0.5 eV	8.5 meV	4.3 meV
1.0	12.0	8.2
3.0	28.2	23.6
5.0	34.6	38.9

Tabelle 3.3: Aus der Breite der Fermikanten bei $T = 12.5\text{ eV}$ bestimmte Energieauflösung des Spektrometers am 2m-SEYA-Monochromator [62]

bei höheren Photonenenergien an dieser Beamline nicht standardmäßig verwenden. Um ausreichend hohe Zählraten in den d -Bändern von Cu(110) und Ag(110) bei $\theta = 0^\circ$ zu erzielen, muß die Eintritts- bzw. Austrittsblende des Monochromators auf $250\mu\text{m}$ eingestellt und die Passenergie auf 2 eV erhöht werden. Das entspricht einer Auflösung von $\Delta E_{Mon} = 25\text{ meV}$ [61] bzw. $\Delta E_{Sp} = 17\text{ meV}$ [62]. Eine mit diesen Einstellungen aufgenommene Fermikante von Ag(110) bei $T = 22\text{ K}$ mit $\hbar\omega = 15.4\text{ eV}$ ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Die gemessene Breite von $\Delta E_{ges} = 31\text{ meV}$ läßt sich durch die Beiträge des Monochromators, des Spektrometers und der thermischen Verbreiterung vollständig erklären, wenn man folgende Relation zugrunde legt [63]:

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{ges} &= \left(\Delta E_{Mon}^2 + \Delta E_{Sp}^2 + (4k_B T)^2 \right)^{1/2} \\
 &= \left(25^2 + 17^2 + 8^2 \right)^{1/2} \text{ meV} \\
 &= 31 \text{ meV}
 \end{aligned}$$

Der wesentliche Beitrag des 2m-SEYA-Monochromators zur Energieauflösung muß in Kauf genommen werden, um auch noch am Ende eines drei- bis vierstündigen Injektionszyklus bei geringen Strömen im Speicherring einen hinreichend hohen Photonenfluß für das Experiment nutzen zu können. Die Interpretation von Photoemissionslinienbreiten in den Valenzbändern von Kupfer und Silber wird bei dieser Energieauflösung allein an der d -Bandoberkante unsicherer, wo die natürliche Linienbreite von vergleichbarer Größenordnung ist.

Die Winkelauflösung des Spektrometers beträgt entsprechend der Akzeptanz der Linse $\pm 1^\circ$. Dies wird von uns experimentell nicht verifiziert, ist jedoch aufgrund der schwachen Dispersion der d -Bänder nahe den kritischen Punkten – dort gilt $dE_i/dk_{\parallel} = 0$ – kein wesentliches Problem.

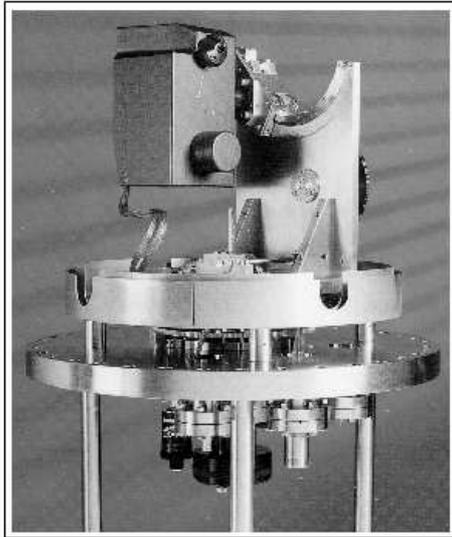


Abbildung 3.23: Der auf einem Zwei-Achsen-Goniometer montierte Analysator AR 65 [62]

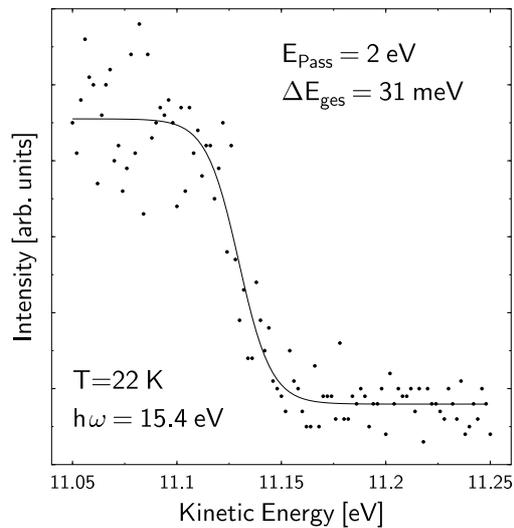


Abbildung 3.24: Fermikante bei $T = 22 \text{ K}$, aufgenommen mit dem Analysator AR 65

3.2.3 Der Nutzen von Polarisierungseffekten für die Messung von Linienbreiten

Zusammen mit dem beweglichen Analysator erlaubt der Manipulatorkryostat beliebige Kombinationen von Polarwinkel θ und Lichteinfallswinkel (hier $\psi = 45^\circ$), siehe Abbildung 3.26. Die Einstellung des Polarwinkels (hier auf $\theta = 0^\circ$) kann durch die Justagelaser genau überprüft werden. Die Zweitrotation des Manipulators ermöglicht bei Raumtemperatur eine azimuthale Rotation des gesamten Probenhalters. Obwohl unsere Experimente in Normalemission durchgeführt werden, ist dies vorteilhaft, da so die Lichteinfallsebene relativ zu den Kristallachsen verändert werden kann. Das Synchrotronlicht ist praktisch vollständig polarisiert, so daß die Photoelektronenintensitäten stark von dieser azimuthalen Orientierung abhängen. Abbildung 3.27 zeigt zwei Spektren von Cu(110), aufgenommen mit $\hbar\omega = 17.0 \text{ eV}$, die sich allein durch die Lage der Lichteinfallsebene unterscheiden. Erst dieser Polarisierungseffekt macht die einfache Auswertung der Linienbreiten des Peaks bei $E_i = -2.34 \text{ eV}$ möglich.

Der Manipulatorkryostat erlaubt es außerdem, die Probe mit der Verdampferstufe für flüssiges Helium in weniger als vierzig Minuten auf $T \leq 25 \text{ K}$ abzukühlen.

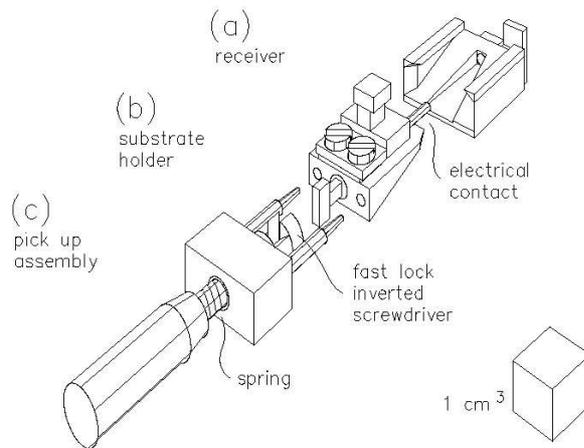


Abbildung 3.25: Transfersystem mit Probenkeilen: Der Transfer der Probe ermöglicht die Trennung von Meß- und Präparationskammer.

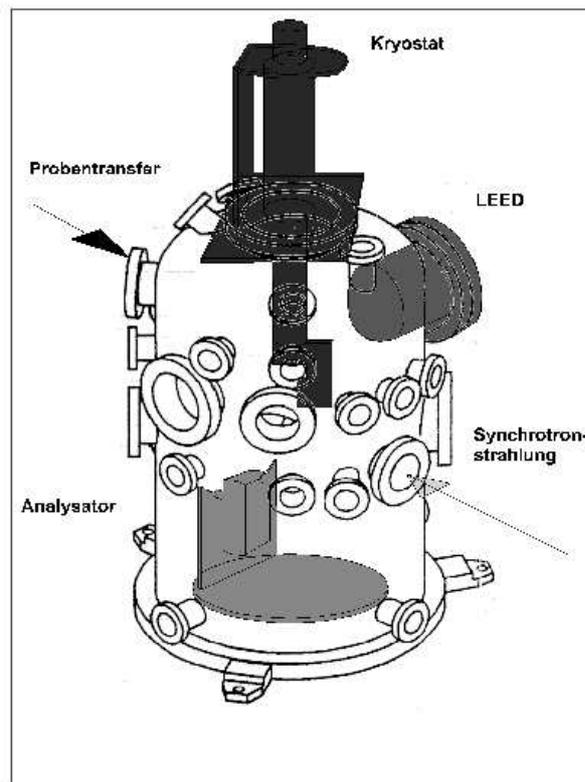


Abbildung 3.26: Meßkammer am 2m-SEYA-Monochromator bei BESSY [62]: Nach dem Probentransfer kann der Kryostat in Meßposition gefahren werden. Durch den beweglichen Analysator ist die Meßgeometrie sehr variabel.

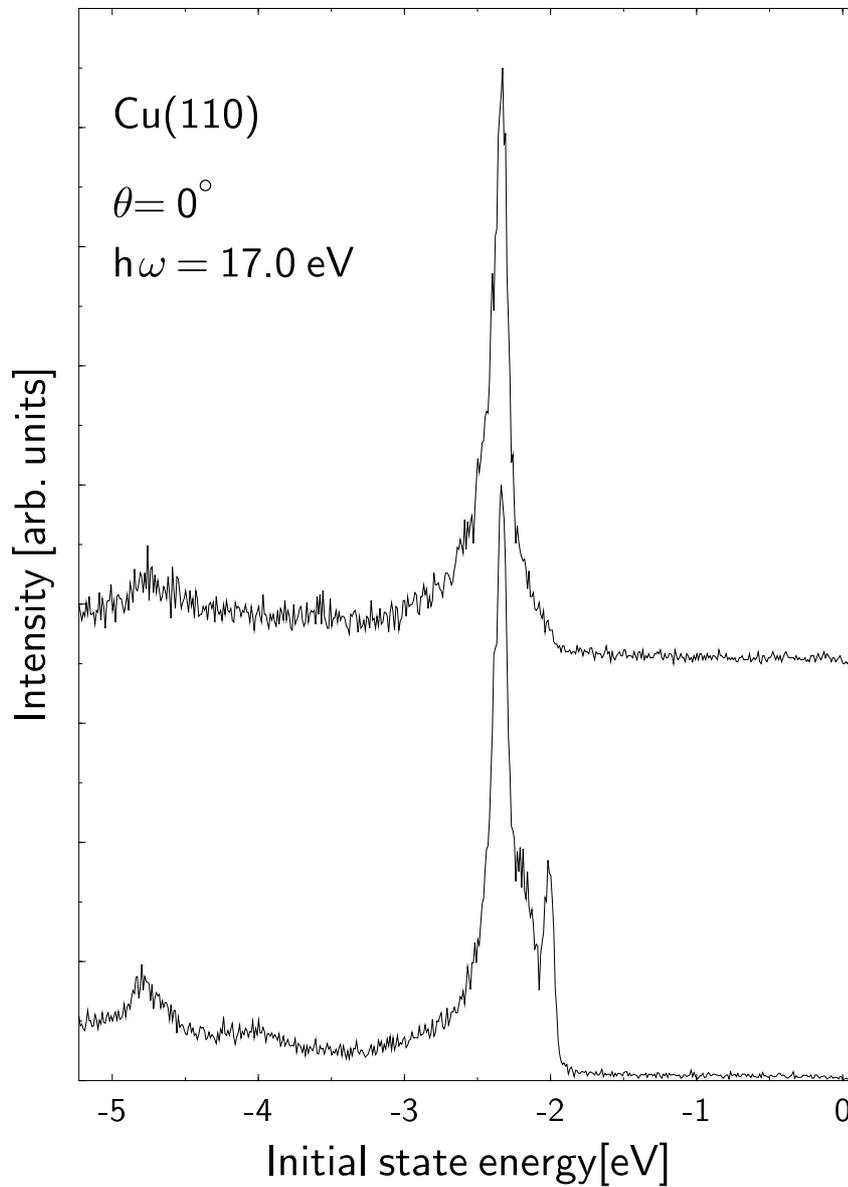


Abbildung 3.27: Normalemissionsspektren von Cu(110) mit verschiedenen Lichteinfallsebenen: Durch die Polarisation des Synchrotronlichtes sind die Photoemissionslinien bei $E_i = -2.00$ eV und $E_i = -2.2$ eV im oberen Spektrum nahezu vollständig unterdrückt.

OPT. ELEMENTE	BESCHREIBUNG
Spiegel 1	toroidal fokussierender, platinbeschichteter Aluminiumspiegel, wassergekühlt, vertikale Ablenkung, horizontal und vertikal fokussierend
Spiegel 2	zylindrisch fokussierend, goldbeschichteter Zerodurspiegel, vertikale Ablenkung, vertikal fokussierend
Monochromator	2m-SEYA-Namioka, $2\theta = 70.5^\circ$, 2 sphärische, im Vakuum auswechselbare Reflexionsgitter mit 610 bzw. 1200 Linien/mm
Eintrittsblende	horizontal 20 mm, vertikal $20\mu\text{m} - 2\text{ mm}$
Austrittsblende	horizontal 20 mm, vertikal $20\mu\text{m} - 2\text{ mm}$
Spiegel 3	zylindrischer, goldbeschichteter Zerodurspiegel
Flußmesser	Goldbeschichtung auf Spiegel 3

Tabelle 3.4: Komponenten des 2m-SEYA-Monochromators: Diese Beamline liefert horizontal polarisiertes Licht im Energiebereich von $\hbar\omega = 5 - 50\text{ eV}$. Im Fokus beträgt die Querschnittsfläche des Strahl bei optimaler Justage $0.3 \times 0.3\text{ mm}^2$. Aufgrund der Strahlführung liegt der Fokus 3.9 m über dem Hallenboden.

Durch ein zusätzliches Kühlschild kann sowohl der Heliumverbrauch⁶ als auch die Endtemperatur ($T = 10.5\text{ K}$) gesenkt werden [62]. Die Temperatur wird durch einen Pt-100-Meßfühler⁷ sowie eine Siliziumdiode (Lake Shore DT-470-CO) bestimmt.

3.3 Die Probenpräparation

Die reproduzierbare Herstellung defektarmer und sauberer Oberflächen im UHV ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für die Messung intrinsischer Linienbreiten in Photoemissionsexperimenten. Obwohl seit vielen Jahren Spektroskopie an den Edelmetalloberflächen betrieben wird, unterscheiden sich die Rezepte für deren Präparation. Die Einkristallrohlinge, vom Hersteller auf typischerweise $\pm 0.25^\circ$ genau geschnitten und poliert, müssen im allgemeinen durch eine Vorbehandlung außerhalb des Vakuums von den amorphen Oberflächenschichten befreit werden, um ein scharfes LEED-Bild zu erhalten. Dies kann mit der sogenannten „Elektropolitur“ erreicht werden, bei welcher der Kristall in einem Elektrolyten aus

⁶bei $T = 25\text{ K}$ etwa 21/h

⁷Pt-100: Platin mit 100Ω bei 0°C und temperaturabhängigem Widerstand

PROBE	ORIENT.	VORBEHANDLUNG	UHV-PRÄPARATION
Cu(100)	$\pm 0.50^\circ$	Elektropolitur	Sputter-Ausheil-Zyklen mit Argonionen ($E_{kin} = 0.5 - 1.0$ keV) Ausheilen bei 750 K, wenigstens 40 Min.
Cu(110)	$\pm 0.25^\circ$	mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung	
Cu(111)	$\pm 2.00^\circ$	$I = 100$ mA, $U = 10$ V	
Ag(110)	$\pm 0.50^\circ$	Kombination aus Elektropolitur (wie oben) und chem. Ätzen mit NH_3 (10%), H_2O_2 (25%)	

Tabelle 3.5: Präparation der Edelmetalloberflächen

gesättigter $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung als Anode dient. Im UHV werden die Proben dann wiederholten Sputter-Ausheil-Zyklen unterworfen: Auf $E_{kin} = 500$ eV bis 1000 eV beschleunigte Argonionen befreien die Oberfläche von Kontamination aus dem Restgas. Um dabei nicht zuviele Defekte zu erzeugen, sollte diese Sputterzeit nicht zu lang gewählt werden (maximal 20 Minuten) und die Probertemperatur bei wenigstens 300 K liegen. Während der anschließenden Ausheilzeit wird der Kristall auf etwa 800 K erwärmt, damit durch Diffusionsprozesse an der Oberfläche ein möglichst hochgeordnetes System entsteht. Hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Oberflächenzuständen auf Kupfer und Silber [14] sowie SPALEED-Messungen [44] beweisen, daß die Dauer der Ausheilzeit entscheidend für die optimale Probenpräparation ist. Es werden Zeiten von bis zu mehreren Stunden empfohlen [14]. Routinemäßig werden für unsere Messungen Ausheilzeiten von wenigstens 40 Minuten abgewartet. Wie bedeutsam die „Vorgeschichte einer Probe“ für die gute Oberflächenqualität ist, wird dagegen selten beschrieben. Bei unseren Messungen an Cu(110) zeigen sich selbst nach Wochen und Monaten mit täglichen Sputter-Ausheil-Zyklen noch leicht abnehmende Linienbreiten in den Photoelektronenspektren [31]. Erst durch die Kombination verschiedener Meßmethoden kann die Präparation der Einkristalloberfläche wirkungsvoll kontrolliert und gegebenenfalls verbessert werden: Während LEED-Bilder den Grad der (Un-)Ordnung des Systems wiedergeben, kann durch XPS eine mögliche Kontamination der Oberfläche in ihrer chemischen Zusammensetzung identifiziert werden. Die Rumpfniveauspektren von Kupfer und Silber (Abbildung 3.28 und 3.29), aufgenommen mit monochromatisierter AlK_α -Strahlung ($\hbar\omega = 1486.6$ eV), zeigen nach einigen Sputter-Ausheil-Zyklen keine elementfremden Linien. Zusammen mit den auf Defektstreuung empfindlich reagierenden Linienbreiten von Oberflächenzuständen im hochaufgelösten UPS erhält man so ein sicheres Kriterium für eine gelungene Probenpräparation.

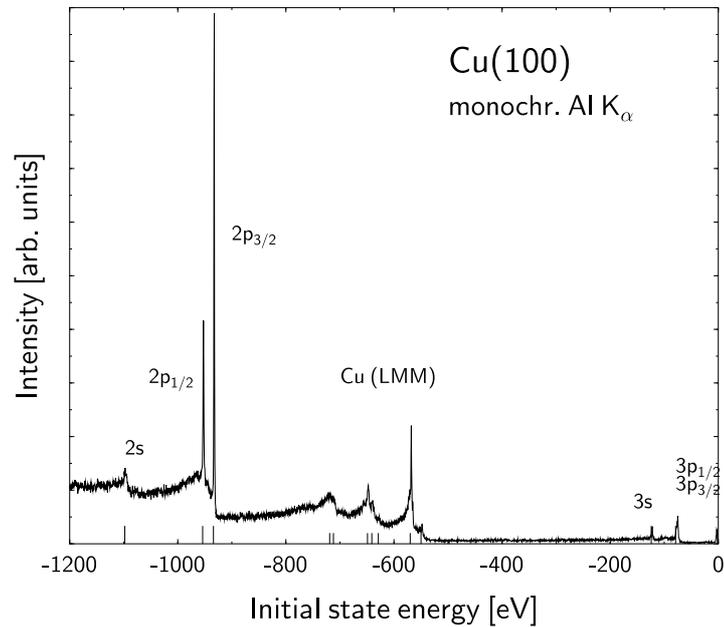


Abbildung 3.28: XPS-Übersichtsspektrum von Kupfer: Die Markierungen auf der Energieachse zeigen die in [64] angegebenen Bindungsenergien der Rumpfniveaus und Augerlinien.

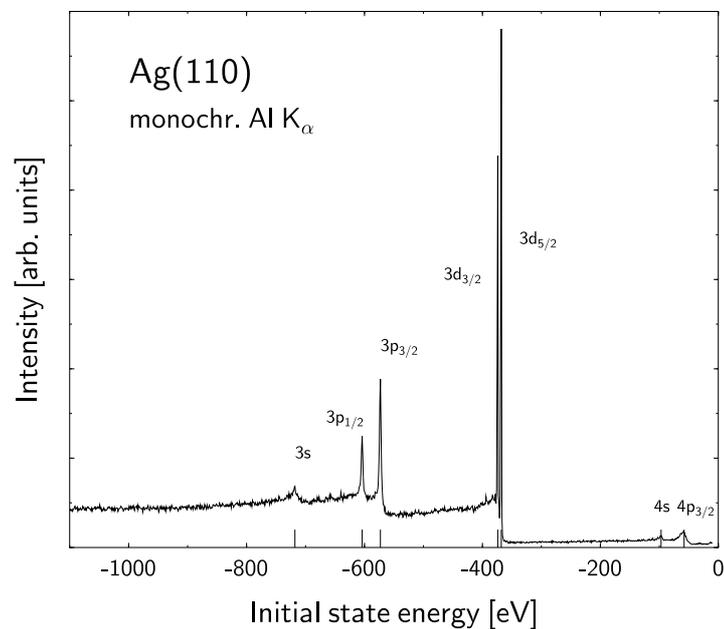


Abbildung 3.29: XPS-Übersichtsspektrum von Silber: Der gegenüber nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung niedrige Untergrund ermöglicht es, auch sehr schwache Signale im Photoelektronenspektrum zu identifizieren.

4 Messungen

4.1 Vorbemerkungen

Die hier vorzustellenden Photoemissionsmessungen an Kupfer und Silber werden im wesentlichen an den beiden in Kapitel 3 beschriebenen Apparaturen realisiert.

- Die mit Synchrotronstrahlung ($\hbar\omega = 10 - 30 \text{ eV}$) durchgeführten Experimente an Cu(110) und Ag(110) dienen zur Bestimmung der Linienbreiten bei Übergängen am X-Punkt der Volumenbrillouinzone.
- Die Experimente an Cu(100), realisiert mit der He II $_{\alpha}$ -Linie ($\hbar\omega = 40.8 \text{ eV}$) und der SCIENTA-Apparatur, ermöglichen die Bestimmung der Linienbreiten am Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone.
- Zusätzliche hochaufgelöste Messungen an Cu(110), durchgeführt an dem in [31] beschriebenen Meßplatz, haben insbesondere das Ziel, den Einfluß der Defektstreuung auf die Linienbreiten zu untersuchen.

Die Charakteristika der beiden erstgenannten Meßplätze sind in Kapitel 3 dargestellt. Hervorzuheben ist jedoch: Durch Variation der Photonenenergie können am Synchrotron die Übergänge exakt an den hochsymmetrischen Punkten der Brillouinzone beobachtet werden. – Allerdings muß zum einem eine vergleichsweise schlechte Energieauflösung vom bestenfalls 30 meV in Kauf genommen werden, zum anderen erlaubt die begrenzte Meßzeit keine Verifikation der gewonnenen Ergebnisse. Die Einsatzmöglichkeiten des dauerhaft zur Verfügung stehenden SCIENTA-Spektrometers mit seiner guten Energieauflösung sowie den hohen Zählraten werden hingegen durch die nicht variable Photonenenergie eingeschränkt. Erst durch Kombination aller oben genannten Experimente wird die zur Bestimmung intrinsischer Linienbreiten notwendige Sicherheit erlangt.

4.2 Messungen an Kupfer

4.2.1 Synchrotronmessungen an Cu(110)

Abbildung 4.1 zeigt stellvertretend ein in Normalemission an Cu(110) erhaltenes Spektrum, aufgenommen bei Raumtemperatur mit $\hbar\omega = 15.9$ eV. Man beobachtet drei scharfe Photoemissionslinien zwischen $E_i = -2.5$ eV und $E_i = -2.0$ eV sowie eine vierte, deutlich breitere Linie bei $E_i = -4.75$ eV, welche Übergängen aus den d -Bändern von Kupfer zugeordnet werden können. Der schwächere Peak bei $E_i = -4.0$ eV wird dagegen durch einen Umklappprozeß verursacht und daher in der folgenden Betrachtung nicht berücksichtigt. Bei diesen Messungen ist der Cu(110)-Kristall azimuthal so orientiert, daß Anregungen aus allen d -Bändern beobachtbar sind.

Durch Zerlegung der gemessenen Spektren in drei Lorentzfunktionen über einem Shirley-Untergrund, siehe Abbildung 4.2, können die Peakposition, die Linienbreite und die Intensität als Funktion der Photonenenergie (bzw. der Endzustandsenergie) bestimmt werden. Die Verwendung von lorentzförmigen Photoemissionslinien beruht auf der in Kapitel 2 beschriebenen linearen Näherung der Bandstruktur mit nur schwach energieabhängigen Lebensdauern des Photoelektrons und -loches. Auf diese Weise bestimmte Anfangszustandsenergien und Linienbreiten sind in den Abbildung 4.3 zusammengefaßt. Da hier im wesentlichen die Linienbreiten bei Anregungen am X-Punkt interessieren, muß für Übergänge aus allen Bändern dieser k -Raum Punkt sicher bestimmt werden. Betrachtet man dazu zunächst die schwache Dispersion der d -Bänder, findet man für Übergänge aus den Bändern 1, 2 und 3 eine minimale Bindungsenergie $|E_i|$ von $E_i = -2.00$ eV, $E_i = -2.15$ eV bzw. $E_i = -2.34$ eV bei $\hbar\omega = 16$ eV, Anregungen aus dem tiefliegenden Band führen hingegen zu einer maximalen Bindungsenergie von $E_i = -4.80$ eV bei $\hbar\omega = 19$ eV. Diese Extrema geben aufgrund der monotonen Banddispersion zwischen dem K- und X-Punkt gerade jene Photonenenergien an, bei denen die Anregung am X-Punkt stattfindet. Abhängig von der Anfangszustandsenergie, werden verschiedene Anregungsenergien zum Erreichen des kritischen Punktes benötigt, da sich in einem Photoelektronenspektrum im *EDC-mode*, d. h. $\hbar\omega = \text{konstant}$, die k_{\perp} -Werte der beteiligten Zustände unterscheiden. Je größer deren Bindungsenergie, umso kleiner ist die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche, wenn alle Übergänge in ein gemeinsames Endzustandsband erfolgen. Die beobachteten Anfangszustandsenergien am X-Punkt entsprechen sowohl der in Abbildung 2.5 dargestellten Bandstrukturrechnung aus [29] als auch experimentellen Untersuchungen an Cu(110) [65].

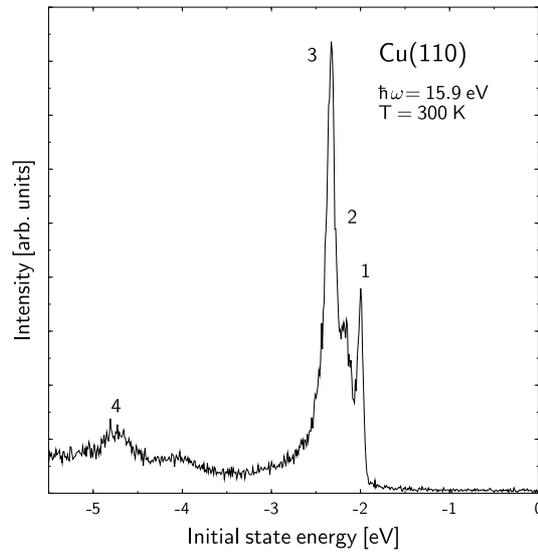


Abbildung 4.1: Cu(110) Normalemission: Das Spektrum zeigt vier Photoemissionslinien, die Übergängen aus den d -Bändern zugeordnet werden können, siehe dazu die Bandstruktur in Abbildung 2.5. Die Energieauflösung ($E_{Pass} = 5 \text{ eV}$) betrug hier $\Delta E = 54 \text{ meV}$.

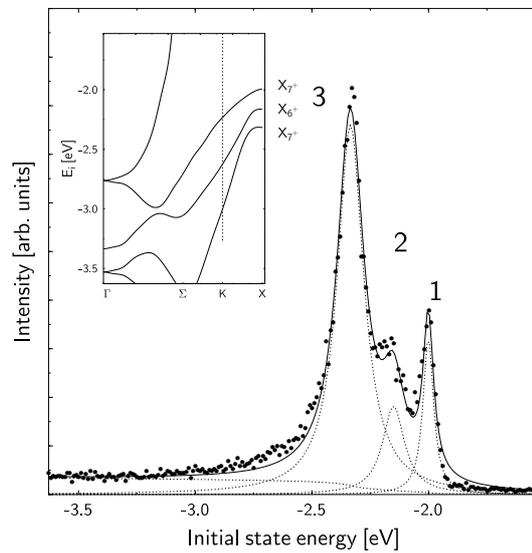


Abbildung 4.2: Analyse des Spektrums in Abbildung 4.1: Mit drei Lorentzfunktionen über einem Shirley-Untergrund [9] können Peakpositionen und -breiten der Photoemissionslinien ausgewertet werden.

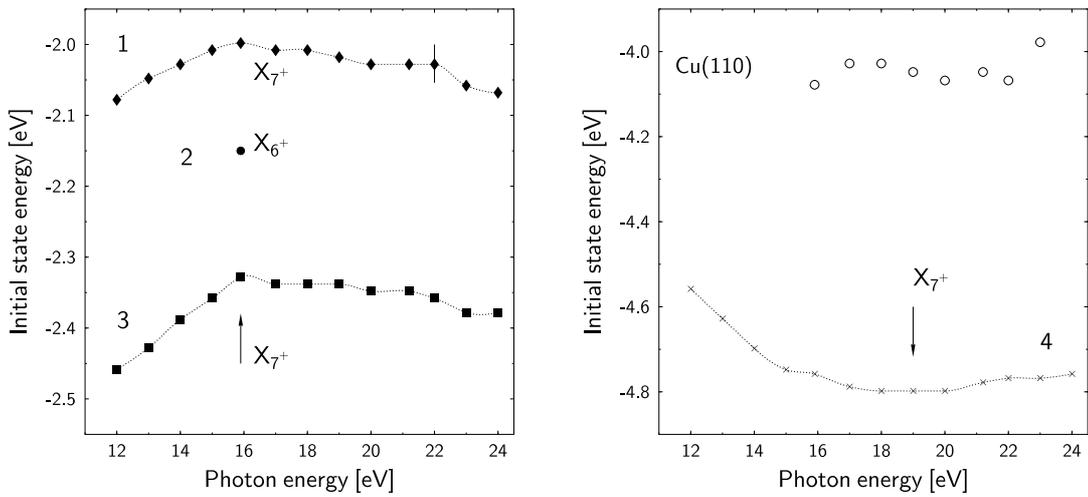


Abbildung 4.3: Auswertung der Normalemissionsspektren: Trotz der schwachen Dispersion $E_i(\hbar\omega)$ der d -Bänder bei $E_i \approx -2\text{ eV}$ ist eine Bestimmung des X-Punktes möglich. Die zum Erreichen des kritischen Punktes notwendigen Photonenenergien unterscheiden sich je nach Bindungsenergie $|E_i|$.

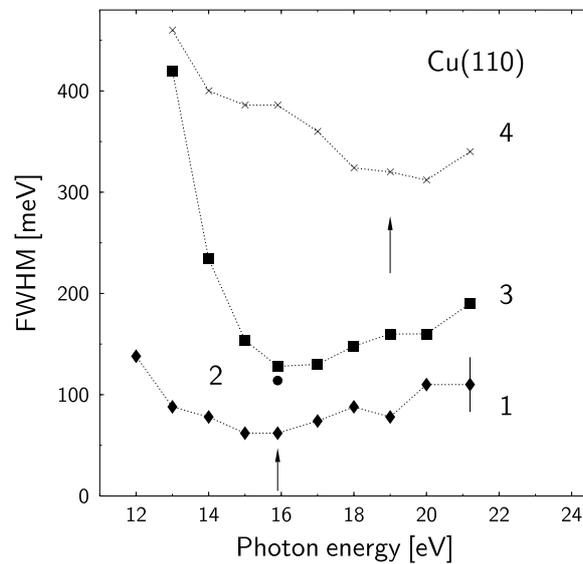


Abbildung 4.4: Auswertung der Normalemissionsspektren: Die Linienbreiten hängen sowohl von E_i als auch der Photonenenergie bzw. dem k_{\perp} -Wert ab. Am X-Punkt nehmen die Linienbreiten mit $|E_i|$ zu.

SYMMETRIE	$E_{Experiment}$	$E_{Theorie}$	LINIENBREITE
X ₇₊	-2.00 eV	-2.01 eV	-
X ₆₊	-2.15 eV	-2.16 eV	100 meV
X ₇₊	-2.34 eV	-2.33 eV	127 meV
X ₇₊	-4.83 eV	-4.63 eV	309 meV
X ₆₊	-5.24 eV	-5.14 eV	-

Tabelle 4.1: Experimentelle und theoretische Energien [29] der Zustände am X-Punkt, vergleiche die Bandstruktur in Abbildung 2.5

In Tabelle 4.1 sind die in diesem Experiment bestimmten Energien der Zustände am X-Punkt sowie die in [29] berechneten Werte den relativistischen Symmetriebezeichnungen zugeordnet. Abgesehen von dem tiefliegenden Zustand ist die Übereinstimmung sehr gut, und insbesondere die zu erwartende Spin-Bahn-Aufspaltung der d -Bänder bei $E_i = -2.00$ eV und $E_i = -2.15$ eV wird im Experiment bestätigt.

Nach der Identifizierung der Anfangszustände $E_i(k_{\perp})$ entlang der Γ KX-Richtung in der Bandstruktur ist es nun möglich, diese mit den im Experiment beobachteten Linienbreiten zu korrelieren, siehe Abbildung 4.4. Für alle hier genutzten Photonenenergien und insbesondere am X-Punkt gilt: Die Linienbreiten werden mit abnehmendem Abstand zum Ferminiveau kleiner. Längere Lebensdauern aufgrund abnehmenden Phasenraums für Elektron-Loch-Streuung erklären diese Beobachtung. Außerdem werden die minimalen Linienbreiten gerade bei Übergängen aus flachen Bändern angenommen. Die in Kapitel 2 abgeleitete Beziehung $\Gamma_{exp} = \Gamma_h + \Gamma_e v_{i\perp}/v_{f\perp}$ wird hier bestätigt, da abseits des kritischen Punktes mit $v_{i\perp} \neq 0$ die endliche Bandsteigung zur Verbreiterung der Photoemissionslinie beiträgt. Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Auswertung der in Abbildung 4.4 gezeigten Linienbreiten stellt die bei den entsprechenden Einstellungen des Spektrometers ($E_{Pass} = 5$ eV) an der Fermikante bestimmte Energieauflösung ΔE von nur 54 meV dar.¹ Da die gemessene Breite des Peaks 1 in Abbildung 4.2 gerade 57 meV beträgt, kann in diesem Fall keine zuverlässige Aussage über die intrinsische Linienbreite gemacht werden. Dieses Problem wird durch hochaufgelöste Messungen mit der Heliumlampe, welche im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, weitgehend behoben. Für die anderen Photoemissionslinien erhält man nach „quadratischer Korrektur“ der am X-Punkt gemessenen Breiten Γ_{exp} gemäß $(\Gamma_{exp}^2 - \Delta E^2)^{1/2}$ die in Tabelle 4.1 angegebenen Werte. Diese Obergrenzen enthalten noch die Beiträge durch Loch-Phonon- und Loch-Defekt-Streuung.

Nach azimuthaler Rotation des Cu(110)-Kristalls wird eine weitere Serie von

¹ $\Delta E_{Sp} = 40$ meV, $\Delta E_{Mon} = 25$ meV

Spektren mit Photonenenergien zwischen 14 eV und 21.5 eV aufgenommen. Das polarisierte Synchrotronlicht kann hier allein Elektronen aus dem dritten Band (nichtrelativistische Symmetriebezeichnung X_2) anregen, so daß die Auswertung dieser separierten Photoemissionslinie mit hoher Genauigkeit erfolgt. Abbildung 4.5 und 4.6 zeigt die Dispersion und die zugehörigen Linienbreiten in der Nähe des X-Punktes bei $T = 300$ K sowie $T = 25$ K. Neben einer geringen temperaturabhängigen Verschiebung des Anfangszustandes von etwa 5 meV beobachtet man die oben beschriebene Abnahme der Bindungsenergie bei Annäherung an den X-Punkt, welcher bei $\hbar\omega = 16.2$ eV erreicht wird. Die offensichtlich asymmetrische Änderung der Anfangszustandsenergie $E_i(\hbar\omega)$ für $\hbar\omega > 18.0$ eV mit einem dort praktisch nicht dispergierenden Zustand scheint der Symmetrie der Bandstruktur $E_i(k_\perp)$ entlang KXK im ausgedehnten Zonenschema zu widersprechen. Dieser Widerspruch löst sich allerdings auf, wenn man die bei Änderung der Photonenenergie zur Verfügung stehenden Endzustandsbänder betrachtet: Um den X-Punkt der Volumenbrillouinzone existiert eine ausgeprägte Bandlücke für Zustände zwischen 14 eV und 22 eV über dem Ferminiveau, so daß mit entsprechender Energie angeregte Elektronen aus den d -Bändern nicht an Volumenzustände ankoppeln können [66]. Da oberflächeninduzierte, in Normalenrichtung gedämpfte Zustände mit $\text{Im } k_\perp \neq 0$ auch in dieser Bandlücke vorkommen, ist die Photoemission nicht vollständig unterdrückt. Vielmehr findet eine Anregung in ebendiese gedämpften Endzustände mit geringem Wirkungsquerschnitt statt, wodurch die beobachtete Intensität zwischen $\hbar\omega = 16$ eV (außerhalb der Bandlücke) und $\hbar\omega = 21$ eV (in der Bandlücke) um einen Faktor drei abnimmt. Dabei ändert sich der Realteil $\text{Re } k_\perp$ nicht, d. h. die Übergänge finden an einem festen k -Raum Punkt statt, und der beobachtete Peak zeigt keine Verschiebung $E_i(\hbar\omega)$ bis die Oberkante der Bandlücke erreicht ist.

Die Änderung der Linienbreiten in der Nähe des X-Punktes, siehe Abbildung 4.6, folgt dem oben beschriebenen Verhalten: Die minimale Breite von etwa 110 meV bei $T = 25$ K wird bei Anregung aus dem flachen Band mit $v_{i\perp} = 0$ beobachtet. Durch Vergleich dieser Messungen mit jenen bei Raumtemperatur kann der Beitrag der Loch-Phonon-Streuung zur Linienbreite ermittelt werden. Die Verbreiterung von etwa 25 meV am X-Punkt führt zu einem *mass-enhancement-factor* von $\lambda = 0.17$ in der in Kapitel 2 abgeleiteten Gleichung $\Gamma_{h-ph} = 2\pi\lambda k_B T$. Extrapoliert man die Linienbreite auf $T = 0$ K und berücksichtigt die Energieauflösung von 31 meV wie oben beschrieben, folgt eine intrinsische Linienbreite von $\Gamma_h = 102$ meV für den Übergang am X-Punkt. Gemäß $\Gamma_h \cdot \tau_h = \hbar$ folgt eine Lochlebensdauer von $\tau_h = 6.5$ fs.

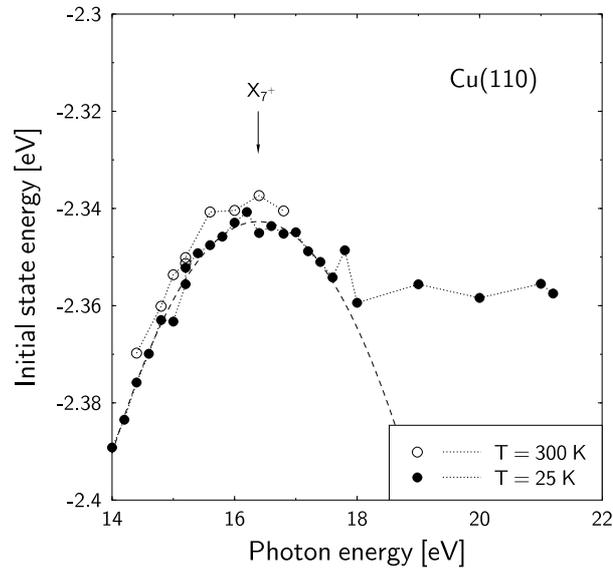


Abbildung 4.5: Cu(110) Normalemission: Man beachte die asymmetrische Dispersion $E_i(\hbar\omega)$ um den X-Punkt.

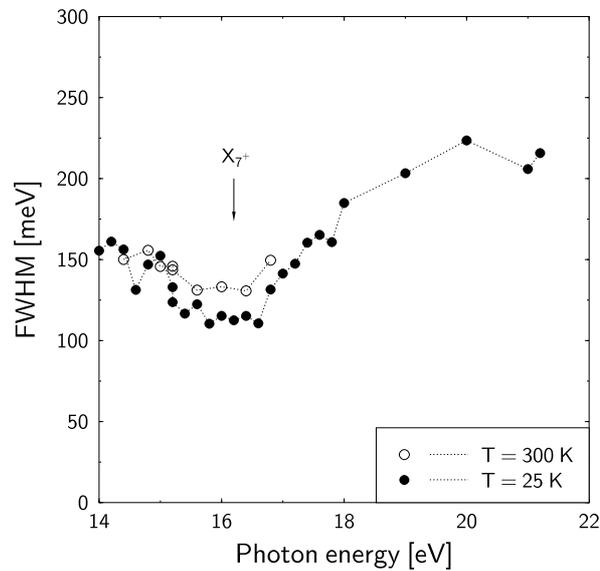


Abbildung 4.6: Cu(110) Normalemission: Die minimale Linienbreite wird bei Übergängen am X-Punkt beobachtet. Für andere Photonenenergien trägt die endliche Bandsteigung gemäß $\Gamma_{exp} = \Gamma_h + v_{i\perp}/v_{f\perp}\Gamma_e$ mit $v_{i\perp} \neq 0$ zur Verbreiterung bei.

4.2.2 He I-Messungen an Cu(110)

Die mit fester Photonenenergie von $\hbar\omega = 21.2 \text{ eV}$ aus den d -Bändern angeregten Elektronen sind zwar nicht exakt dem X-Punkt der Volumenbrillouinzone zuzuordnen, jedoch sind diese Linienbreitenmessungen aufgrund der besseren Energieauflösung und der leichteren Reproduzierbarkeit im Labor für diese Arbeit unverzichtbar. Daß aus den gemessenen Linienbreiten Γ_{exp} eine obere Grenze für die hier interessierenden Lebensdauerbreiten Γ_h der Lochzustände bei $E_i = -2.00 \text{ eV}$ und $E_i = -4.83 \text{ eV}$ abgeleitet werden kann, beruht auf folgenden Tatsachen: Aufgrund der oben beschriebenen Bandlücke finden die von der d -Bandoberkante bei $E_i = -2.00 \text{ eV}$ mit der He I $_{\alpha}$ -Linie induzierten Übergänge in der Nähe des X-Punktes statt, und infolge der geringen Bandsteigung in diesem Bereich ist die Photoemissionslinie gegenüber der Anregung am kritischen Punkt nur wenig verbreitert. Für den tiefliegenden Lochzustand bei $E_i = -4.83 \text{ eV}$ ist die Situation noch vorteilhafter: Wie die Synchrotronmessungen im vorigen Abschnitt trotz schlechter Statistik und geringen Zählraten bei diesen Energien in Übereinstimmung mit [65] zeigen, benötigt man zum Erreichen des X-Punktes gerade Photonenenergien im Bereich der He I $_{\alpha}$ -Linie.

Abbildung 4.7 zeigt ein Normalemissionspektrum von Cu(110) bei $T = 110 \text{ K}$ mit den entsprechend gekennzeichneten Linien eins und vier. Die außerordentlich scharfe und für Anregungen aus der Volumenbandstruktur untypische Photoemissionslinie bei $E_i = -2.00 \text{ eV}$ stellt hohe Anforderungen an die Energieauflösung und die Probenpräparation. Man beobachtet eine asymmetrische Linienform mit steiler Intensitätszunahme an der d -Bandoberkante ($E_i > -2.00 \text{ eV}$) und vergleichsweise flachem Verlauf zu größeren Bindungsenergien ($E_i < -2.00 \text{ eV}$). Wie bereits bei dem mit $\hbar\omega = 15.9 \text{ eV}$ aufgenommenen Spektrum in Abbildung 4.2 erkennbar, kann eine einfache Lorentzfunktion diese Linienform nicht modellieren. Dies ist einerseits nicht überraschend, da die k_{\perp} -Integration über das in der Nähe des X-Punktes gekrümmte Band zu einer Asymmetrie führt. Andererseits ist dieser Effekt trotz vergleichbarer Bandkrümmung bei der im vorigen Abschnitt untersuchten Linie bei $E_i = -2.34 \text{ eV}$ deutlich weniger ausgeprägt, so daß eine quantitative Erklärung über diesen Ansatz hinausgehen muß. In Kapitel 5 wird durch eine geeignete Modellierung gezeigt, wie die beobachtete Asymmetrie auf die abnehmende Lochlebensdauer an der Oberkante des d -Bandes zurückgeführt werden kann. Hier soll zunächst die natürliche Linienbreite dieser Photoemissionslinie bestimmt werden: Um den Beitrag der Loch-Phonon-Streuung zu ermitteln, wird die rechte Flanke des Peaks bei $E_i = -2.00 \text{ eV}$ als Funktion der Probentemperatur zwischen $T = 80 \text{ K}$ und $T = 480 \text{ K}$ mehrfach aufgenommen [31]. Einige ausgewählte Punkte sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die nominelle Energieauflösung von $\Delta E = 14 \text{ meV}$ des Analysators, welche besonders in die-

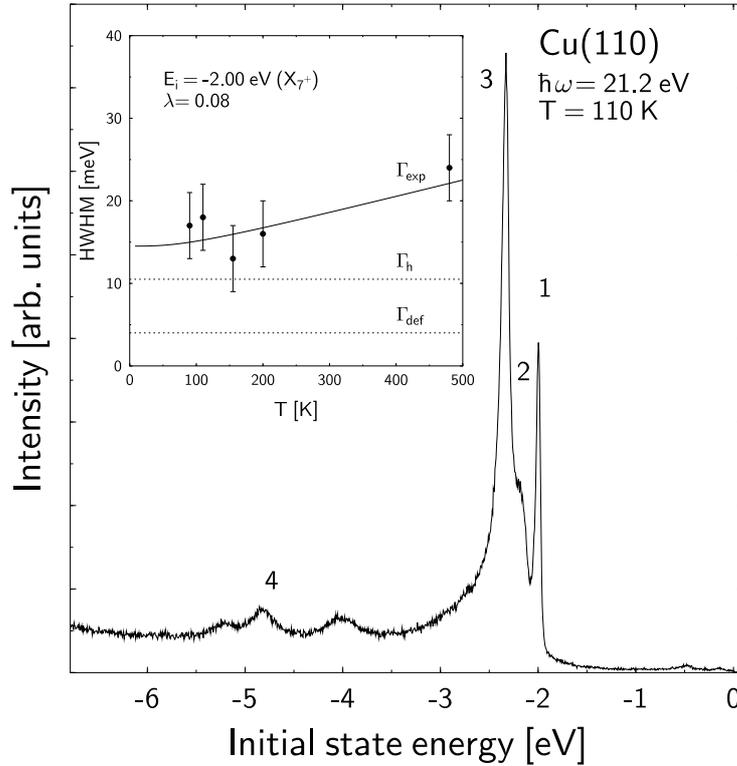


Abbildung 4.7: Normalemissionsspektrum an Cu(110) mit $\hbar\omega = 21.2$ eV: Die Linienbreiten der Peaks hängen stark von E_i ab. Die Loch-Phonon-Streuung führt zu einer temperaturabhängigen Halbwertsbreite. Die auf $T = 0$ K und „perfekte Oberflächen“ extrapolierte halbe Breite von Peak 1 beträgt 10.5 meV.

sem Fall zu einer nicht vernachlässigbaren Linienverbreiterung führt, wird zuvor wie oben beschrieben berücksichtigt. Aus der schwachen Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten folgt ein *mass-enhancement-factor* von $\lambda = 0.08$ sowie eine auf $T = 0$ K extrapolierte halbe Breite (HWHM) von 14.5 meV. Daß trotz sorgfältig präparierter Probenoberflächen die gemessenen Linienbreiten von der Meßposition, der Meßdauer und dem jeweiligen Meßtag abhängen, beweist den Einfluß der Defektstreuung. Für die hier untersuchte Photoemissionslinie wird daher exemplarisch der Zusammenhang von struktureller Unordnung und zunehmender Linienbreite quantitativ erfaßt: Zur gezielten Erzeugung von Defekten wird die Cu(110)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen einige Sekunden mit Argonionen ($E_{kin} = 500$ eV) beschossen und an der so präparierten Probe Photoemissions-

und SPALEED-Messungen durchgeführt. Da der in [45] gefundene lineare Zusammenhang zwischen den Breiten der LEED-Spots und den Linienbreiten im Photoemissionsspektrum in diesem Fall bestätigt werden kann, ist eine Extrapolation auf die „perfekt geordnete“ Oberfläche möglich. Die Differenz von 4 meV zwischen der schärfsten experimentell beobachteten Linie und diesem extrapolierten Wert ist als sichere Abschätzung für Γ_{def} in Abbildung 4.7 aufgenommen. Damit bleibt eine auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückzuführende halbe Breite von $\Gamma_h/2 = 10.5 \text{ meV}$ an der d -Bandoberkante. Die entsprechende Lochlebensdauer $\hbar/\Gamma_h = 31 \text{ fs}$ liegt weit über den im Rahmen des *free-electron-model* berechneten Werten für Kupfer.² Zur weiteren Untersuchung der Lebensdauernbreiten und ihrer Energieabhängigkeit wird der tiefliegende Zustand am X-Punkt bei $E_i = -4.83 \text{ eV}$ mit der He I $_{\alpha}$ -Linie spektroskopiert. In Abbildung 4.8 ist ein Ausschnitt des in Normalemission an Cu(110) aufgenommenen Spektrums sowie dessen Zerlegung über einem linearen Untergrund dargestellt. Im Gegensatz zu der scharfen Linie bei $E_i = -2.00 \text{ eV}$ gelingt hier die Modellierung durch Lorentzfunktionen ohne Probleme, so daß die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite sicher bestimmt werden kann, siehe Abbildung 4.9. Aus dem hier deutlich größeren Beitrag der Loch-Phonon-Streuung folgt ein *mass-enhancement-factor* von $\lambda = 0.46$ und eine auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierte Halbwertbreite von 266 meV. Der nicht explizit gemessene Beitrag der Defektstreuung sollte aufgrund der ähnlichen effektiven Masse am X-Punkt 15 meV nicht überschreiten, wodurch in diesem Fall eine natürliche Breite von 251 meV angegeben werden kann. Die Lochlebensdauer von $\hbar/\Gamma_h = 2.6 \text{ fs}$ ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als an der Oberkante des d -Bandes, liegt jedoch ebenso über den im *free-electron-model* berechneten Werten.

4.2.3 He II-Messungen an Cu(100)

Wie bereits in [65] und [67] festgestellt, finden die in Normalemission an Cu(100) mit $\hbar\omega = 40.8 \text{ eV}$ beobachteten Übergänge aus den d -Bändern praktisch exakt am Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone statt. Linienbreitenmessungen an diesem System ermöglichen daher, die Lebensdauern der Photolöcher an einem weiteren hochsymmetrischen Punkt zu untersuchen. Gegenüber früheren Experimenten, welche verschiedene Einschränkungen in Kauf nehmen mußten, besitzt der SCIENTA-Meßplatz entscheidende Vorteile: Mit Hilfe der brillanten, auf He II optimierten ECR-Lampe und dem SES 200 Spektrometer können hochaufgelöste Spektren ($\Delta E \leq 12 \text{ meV}$) mit sehr guter Statistik (Zählraten von etwa 10^4 Hz im d -Band) in kurzer Zeit aufgenommen werden. Zusammen mit der über einen

²Nach Gleichung (2.21) gilt $\tau_{\text{FEG}} = 5.6 \text{ fs}$.

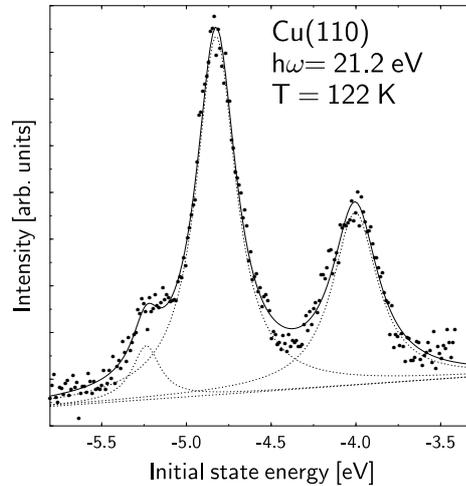


Abbildung 4.8: Normalemissionsspektrum an Cu(110) mit $\hbar\omega = 21.2$ eV: Die beiden Photoemissionslinien bei $E_i = -4.83$ eV und $E_i = -5.24$ eV entsprechen Übergängen nahe dem X-Punkt der Volumenbrillouinzone (Symmetriecharakter X_{7+} bzw. X_{6+}). Die Anregung aus diesen tief liegenden d -Bändern führt zu lorentzförmigen Photoemissionslinien.

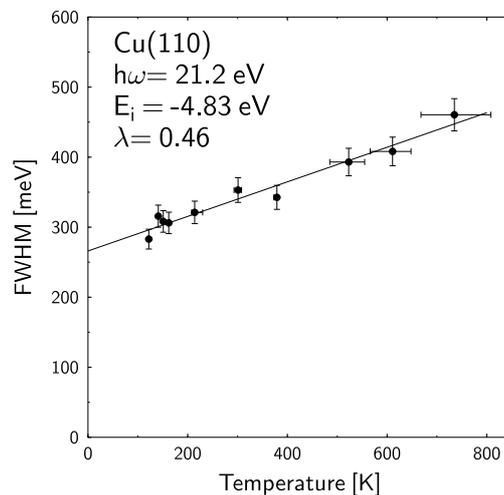


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Linienbreite: Die in Abbildung 4.8 dargestellte Photoemissionslinie bei $E_i = -4.83$ eV besitzt eine auf $T = 0$ K extrapolierte Breite von 266 meV.

SYMMETRIE	$E_{Experiment}$	$E_{Theorie}$
Γ_{8+}	-2.82 eV	-2.73 eV
Γ_{7+}	-3.43 eV	-3.34 eV
Γ_{8+}	-3.61 eV	-3.54 eV

Tabelle 4.2: Experimentelle und theoretische Energien [29] der Zustände am Γ -Punkt vergleiche die Bandstruktur in Abbildung 2.5

weiten Bereich variablen Proben temperatur ist es möglich, die intrinsische Linienbreite zuverlässig auf $T = 0$ K zu extrapolieren. Die in Abbildung 4.10 dargestellten Spektren zeigen drei Photoemissionslinien zwischen $E_i = -4.0$ eV und $E_i = -2.0$ eV, deren Position mit den in [29] berechneten Energien am Γ -Punkt gut übereinstimmt, siehe Tabelle 4.2. Wie bereits am X-Punkt kann die Spin-Bahn-Aufspaltung der d -Bänder am Γ -Punkt bei $E_i = -3.43$ eV und $E_i = -3.61$ eV im Experiment bestätigt werden. Die hohe Symmetrie im Zentrum der Brillouinzone führt hier jedoch zu einer jeweils zweifachen Entartung der Zustände bei $E_i = -2.82$ eV und $E_i = -3.61$ eV, siehe die Bandstruktur in Abbildung 2.5. Abgesehen von der Schulter bei $E_i \leq -2.0$ eV gelingt auch hier – mit zunehmender Unsicherheit bei höheren Temperaturen – eine Zerlegung in drei Lorentzfunktionen über einem linearen Untergrund, so daß Peakpositionen, -breiten und Intensitäten konsistent bestimmt werden können: Alle drei Zustände zeigen eine linear mit der Temperatur wachsende Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien, siehe Abbildung 4.11.

$$\begin{aligned}
 E_1(T) &= -3.61 + 6.4 \cdot 10^{-5} [\text{eV/K}] \cdot T \\
 E_2(T) &= -3.43 + 2.2 \cdot 10^{-4} [\text{eV/K}] \cdot T \\
 E_3(T) &= -2.82 + 4.1 \cdot 10^{-5} [\text{eV/K}] \cdot T
 \end{aligned}$$

Die Auswertung der beiden relativistisch aufgespaltenen Photoemissionslinien muß dabei als deutlich unsicherer angesehen werden. Wie in [9, 10] ausführlich diskutiert, beruht diese temperaturabhängige Änderung im wesentlichen auf der thermischen Ausdehnung des Kristallgitters und der daraus folgenden Verschiebung der elektronischen Zustände im Potential der Atomrümpfe. Der Vergleich mit einer temperaturabhängigen, nichtrelativistischen Bandstrukturechnung [68] für Kupfer zeigt, daß die gemessene Abnahme der Bindungsenergie von im Mittel 0.1 meV/K einen für Volumenzustände typischen Wert darstellt.

Infolge des starken Intensitätsverlustes bei zunehmenden Temperaturen muß die Festlegung eines konsistenten Untergrundes bei der Auswertung der Linienbreiten als besonders kritisch angesehen werden. Nach dem Versuch, einen

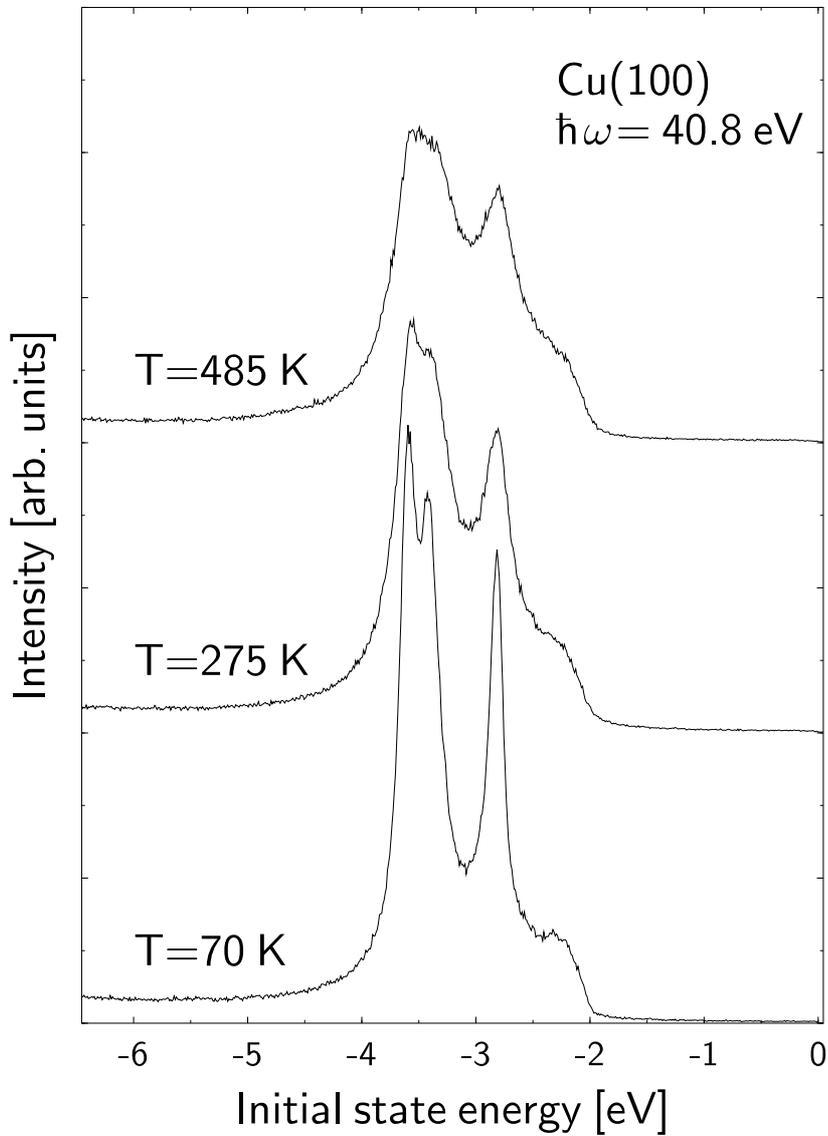


Abbildung 4.10: Normalemissionsspektren an Cu(100) mit $\hbar\omega = 40.8$ eV: Die drei Photoemissionslinien entsprechen Übergängen am Γ -Punkt der Volumenbrillouinzone. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der d -Bänder bei $E_i = -3.43$ eV und $E_i = -3.61$ eV ist besonders bei tiefen Temperaturen eindeutig nachweisbar.

E_i [eV]	λ	$\Gamma_{exp}(T = 0 \text{ K})$
-2.82 eV	0.43 ± 0.04	141 meV
-3.43 eV	0.34 ± 0.09	246 meV
-3.61 eV	0.54 ± 0.14	157 meV

Tabelle 4.3: Mit $\hbar\omega = 40.8 \text{ eV}$ an Cu(100) gemessene *mass-enhancement-parameter* λ und auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierte Linienbreiten Γ_{exp} .

zu kleineren Bindungsenergien schwach abnehmenden linearen Sekundärelektronenuntergrund zu verwenden wird schließlich analog zu [67] verfahren: Ein an polykristallinem Kupfer gemessenes Photoelektronenspektrum zeigt eine strukturelose, entsprechend der Zustandsdichte bei $E_i = -2.0 \text{ eV}$ abbrechende Verteilung, welche insbesondere die in Abbildung 4.10 beobachtete Schulter bis zur d -Bandoberkante gut modelliert. Die so gewonnenen Linienbreiten, in Abbildung 4.12 als Funktion der Temperatur dargestellt, belegen die starke Loch-Phonon-Wechselwirkung am Γ -Punkt sowie die erwartete lineare Abhängigkeit. Die zugehörigen *mass-enhancement-parameter* und die auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierten Linienbreiten sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Da die Trennung der beiden Spin-Bahn aufgespaltenen Photoemissionslinien für Temperaturen $T > 300 \text{ K}$ zunehmend schwieriger wird, enthalten die zugehörigen λ -Werte einen Fehler von etwa 25%. Aufgrund dieser Ergebnisse kann ein mittlerer *mass-enhancement-factor* von $\bar{\lambda} = 0.44$ am Γ -Punkt angegeben werden. Die Extrapolation der Linienbreiten auf $T = 0 \text{ K}$ darf hingegen als sicherer gelten, weil die Spektren bei tiefen Temperaturen zuverlässig auswertbar sind. Eine Komplikation dieser He II-Messungen könnte die aufgehobene Entartung der d -Bänder unweit des Γ -Punktes darstellen: Jene drei mit fester Photonenenergie von $\hbar\omega = 40.8 \text{ eV}$ beobachteten Zustände besitzen eine nicht vernachlässigbare Dispersion entlang der Δ -Richtung in der Volumenbrillouinzone. Durch die stets zu berücksichtigende k_{\perp} -Integration kann die aufgehobene Entartung zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Photoemissionslinien führen.

Da die gemessenen Linienbreiten weit über der Energieauflösung liegen, kann hier auf eine apparativ bedingte Korrektur verzichtet werden. Allerdings enthalten die in Tabelle 4.3 aufgeführten Werte noch den Beitrag der Defektstreuung Γ_{def} . Bedenkt man die großen effektiven Massen $m^* \propto (d^2 E_i / dk_{\parallel}^2)^{-1}$ der d -Bänder um den Γ -Punkt und die sorgfältige Probenpräparation, erscheint es gerechtfertigt, den Einfluß auf die Linienbreiten pauschal zu behandeln: Wie mit Hilfe der SPALEED-Messungen an Cu(110) gezeigt, folgt aus der Extrapolation zur „perfekt geordneten“ Oberfläche ein Defektbeitrag von $\Gamma_{def} \leq 10 \text{ meV}$ für Anregungen aus den d -Bändern, der von den Werten in Tabelle 4.3 abgezogen werden kann.

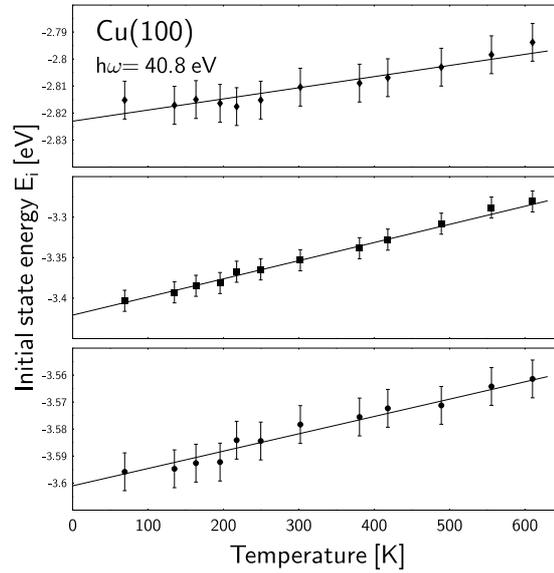


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit $E_i(T)$ der Zustände am Γ -Punkt

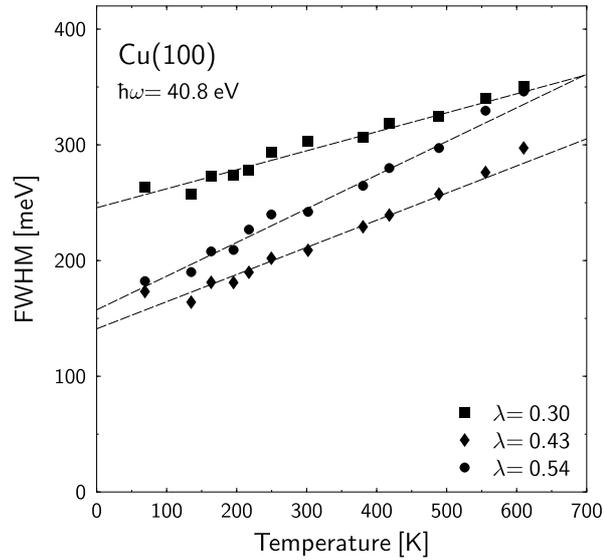


Abbildung 4.12: Einfluß der Loch-Phonon-Kopplung am Γ -Punkt: Diese Messungen erlauben die Bestimmung des *mass-enhancement-factors* λ gemäß $\Gamma_{h-ph} = 2\pi\lambda k_B T$ und die Extrapolation der Linienbreiten auf $T = 0 \text{ K}$.

4.3 Messungen an Silber

4.3.1 Synchrotronmessungen an Ag(110)

Entsprechend den bereits vorgestellten Experimenten an Cu(110) werden Photoelektronenspektren der Ag(110)-Oberfläche mit variabler Photonenenergie $\hbar\omega = 10 - 29$ eV aufgenommen. Die in Abbildung 4.13 und 4.14 dargestellten Normalmissionsspektren belegen auf die ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Kupfer und Silber: Wie zuvor beobachtet man drei scharfe und eine vierte deutlich breitere Photoemissionslinie, welche Übergängen aus den d -Bändern zugeordnet werden können. Der auffallendste Unterschied sind zunächst die relativ zum Ferminiveau etwa 1.75 eV tieferliegenden d -Zustände. Aber auch die größere Aufspaltung dieser Bänder zwischen $E_i = -4.4$ eV und $E_i = -3.7$ eV ist in Abbildung 4.14 erkennbar. Die notwendige Zerlegung der gemessenen Intensitäten gelingt daher weitaus sicherer, siehe Abbildung 4.15, und insbesondere am X-Punkt der Volumenbrillouinzone erhält man zuverlässige Werte für die entsprechenden Peakpositionen und -breiten. Aus den in Abbildung 4.16 als Funktion der Photonenenergie dargestellten Anfangszustandsenergien $E_i(\hbar\omega)$ lassen sich zunächst die jeweils maximalen bzw. minimalen Werte $E_i = -3.75$ eV, $E_i = -4.07$ eV und $E_i = -4.31$ eV bei $\hbar\omega = 15.5$ eV sowie $E_i = -7.43$ eV bei $\hbar\omega = 19.0$ eV ableiten. Das für die Messungen an Kupfer angeführte Argument zur Bestimmung des kritischen Punktes gilt auch hier: Die Symmetrie im ausgedehnten Zonenschema entlang KXK verlangt, daß gerade bei Anregungen am X-Punkt jene extremalen Werte $E_i(\hbar\omega)$ angenommen werden. Indem der entsprechende Übergang aus dem tiefliegenden d -Band erst für größere Photonenenergien möglich wird, bestätigt sich: Photoelektronenspektren, die mit konstanter Photonenenergie aufgenommen werden, zeigen Zustände mit verschiedenem k_{\perp} . In Tabelle 4.4 sind die in diesem Experiment bestimmten Energien der Zustände am X-Punkt den in [29] berechneten Werten, wie sie auch der Bandstruktur entlang Γ KX in Abbildung 4.17 entnommen werden können, gegenübergestellt. Wie schon beim Kupfer ist die Übereinstimmung abgesehen von dem tiefliegenden Zustand sehr gut, und eine sichere Identifizierung der beobachteten Peaks ist möglich. Die große Spin-Bahn-Aufspaltung von 320 meV der beiden Zustände bei $E_i = -3.75$ eV und $E_i = -4.07$ eV beweist die gegenüber Kupfer zunehmende Bedeutung relativistischer Effekte. Betrachtet man die Dispersion $E_i(\hbar\omega)$ der drei Photoemissionslinien nahe der d -Bandoberkante, beobachtet man für $\hbar\omega < 15.5$ eV die erwartete Abnahme der Bindungsenergie, für höhere Photonenenergien dispergieren diese Zustände zunächst praktisch nicht und erst für $\hbar\omega > 23.0$ eV wird die Bindungsenergie wieder größer. Um diese asymmetrische Dispersion zu erklären, müssen auch für Silber die um den X-Punkt verfügbaren Endzustandsbänder berücksich-

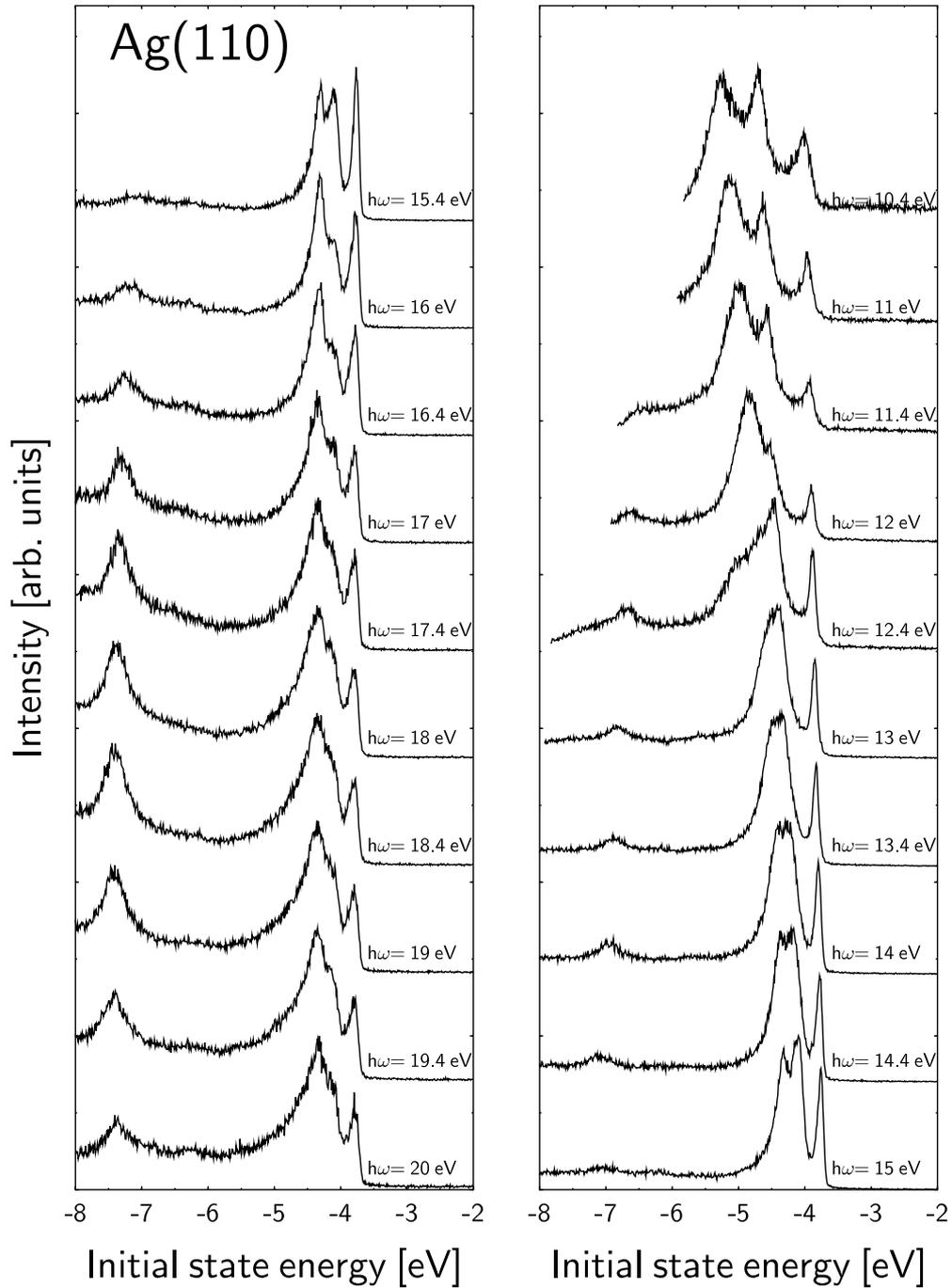


Abbildung 4.13: Serie mit variabler Photonenenergie an Ag(110): Die normierten Spektren zeigen die schwache Dispersion der d -Bänder.

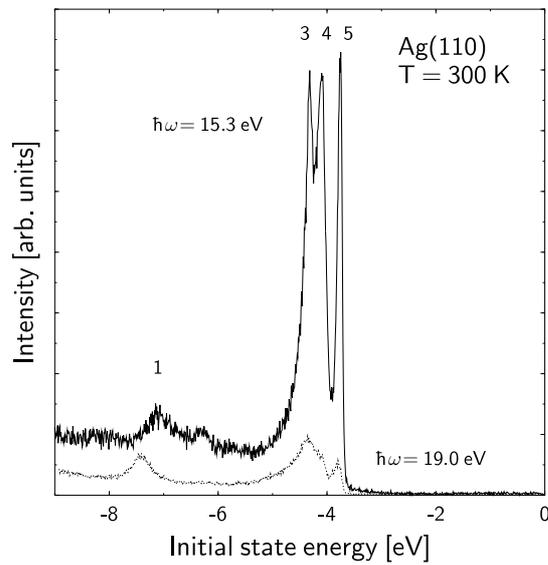


Abbildung 4.14: Normalemissionsspektren an Ag(110): Das Spektrum zeigt vier Photoemissionslinien, die Übergängen aus den d -Bändern zugeordnet werden können, siehe dazu die Bandstruktur in Abbildung 4.17. Die Energieauflösung ($E_{Pass} = 2 \text{ eV}$) betrug $\Delta E = 27 \text{ meV}$.

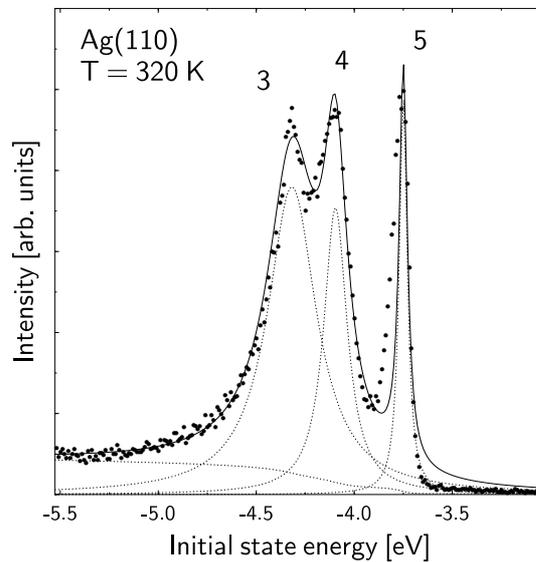


Abbildung 4.15: Analyse des Spektrums in Abbildung 4.14: Mit drei Lorentzfunktionen über einem Shirley-Untergrund können Peakpositionen und -breiten der Photoemissionslinien ausgewertet werden.

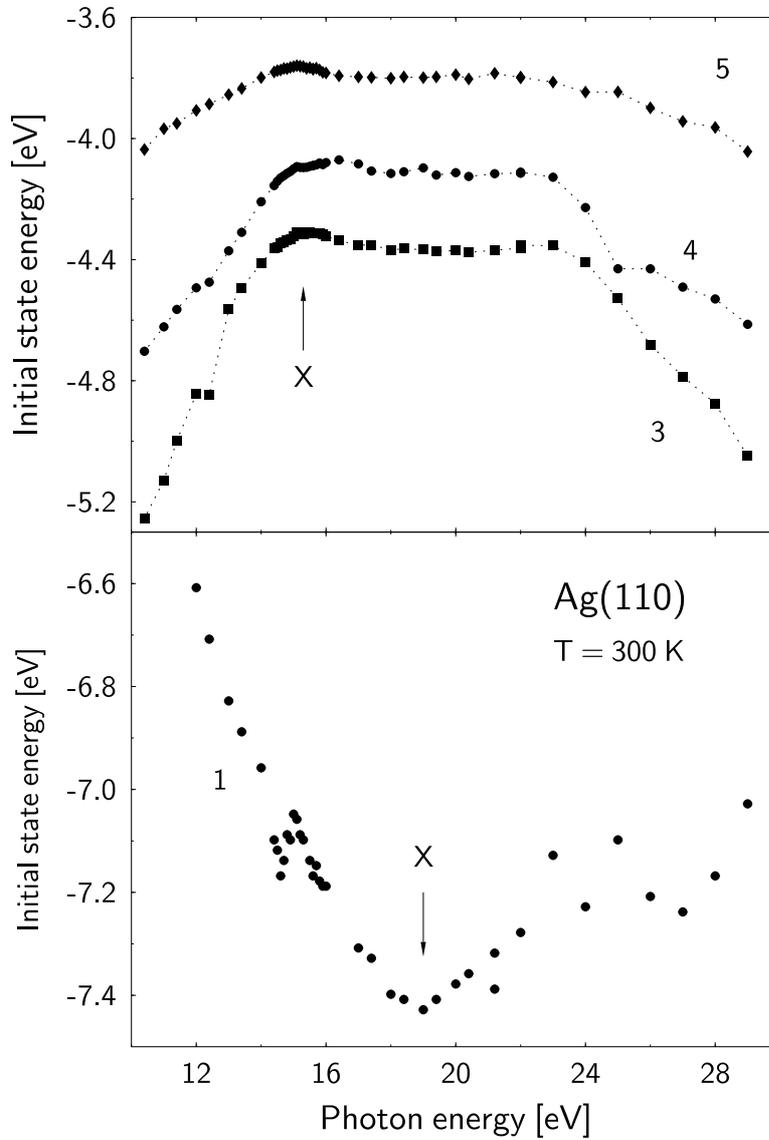


Abbildung 4.16: Auswertung der Normalemissionsspektren: Die Dispersion $E_i(\hbar\omega)$ der d -Bänder ermöglicht eine sichere Bestimmung des X-Punktes. Die zum Erreichen des kritischen Punktes notwendigen Photonenenergien unterscheiden sich je nach Bindungsenergie $|E_i|$.

SYMMETRIE	$E_{Experiment}$	$E_{Theorie}$	LINIENBREITE
X ₇₊	-3.75 eV	-3.71 eV	62 meV
X ₆₊	-4.07 eV	-4.05 eV	141 meV
X ₇₊	-4.31 eV	-4.25 eV	302 meV
X ₇₊	-	-6.82 eV	-
X ₆₊	-7.43 eV	-7.00 eV	372 meV

Tabelle 4.4: Experimentelle und theoretische Energien [29] der Zustände am X-Punkt, vergleiche die Bandstruktur in Abbildung 4.17

tigt werden, siehe dazu die Bandstruktur [29] in Abbildung 4.17: Wie schon beim Kupfer existiert eine ausgeprägte Bandlücke für Energien $E_f = 10.9 - 17.1$ eV über dem Fermi-niveau. Bei entsprechenden Photonenenergien ist daher keine Anregung in solche aus der Volumenbandstruktur abgeleiteten Zustände möglich. Vielmehr werden zwischen $\hbar\omega = 15.5$ eV und $\hbar\omega = 23.0$ eV (Pfeile A und C in Abbildung 4.17) Elektronen bei $E_i \approx -4.0$ eV in Grenzflächenzustände mit $\text{Im } k_\perp \neq 0$ angeregt [9], welche aufgrund der an der Oberfläche gebrochenen Translationssymmetrie in der Bandlücke existieren. Daher ändert sich der Realteil $\text{Re } k_\perp$ zunächst nicht, die Photoemissionslinien zeigen keine Dispersion und erst beim Erreichen der Bandlückenoberkante nehmen die Bindungsenergien wieder zu. Die in [69] diskutierte Frage, ob sich die beiden d -Bänder bei $E_i = -4.5$ eV schneiden oder nur sehr nahe kommen ist durch die bessere Auflösung eindeutig beantwortbar: Zwar ist die Auswertung der Spektren bei $\hbar\omega = 24 - 26$ eV ebenfalls schwierig, die Anregung an äquivalenten k -Raum Punkten mit $\hbar\omega = 13 - 15$ eV führt jedoch zu deutlich getrennten Photoemissionlinien. Damit wird die Bandstrukturechnung in Abbildung 4.17 bestätigt: Entsprechend dem „Kreuzungsverbot“ für Bänder verschiedener Symmetrie wird keine Entartung der Zustände entlang ΓKX beobachtet.

Nähert man die Endzustandsbänder 8 und 11 in Abbildung 4.17 durch eine Freie-Elektronen-Parabel $E_f(k_\perp) = \hbar^2 k_\perp^2 / 2m^* + V_0$ an, ist es möglich, über die Energieerhaltung $E_f = E_i + \hbar\omega$ die Dispersion um den X-Punkt der Volumenbrillouinzone zu berechnen. Es gilt

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} k_\perp^2 + V_0 = E_i(\hbar\omega) + \hbar\omega \quad (4.1)$$

$$k_\perp = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2} (E_i(\hbar\omega) + \hbar\omega - V_0)} \quad (4.2)$$

Für die in Abbildung 4.18 dargestellten Ergebnisse wird die effektive Masse $m^* = m$ und $V_0 = -6.4$ eV gewählt, um das experimentell bestimmte Maximum bei

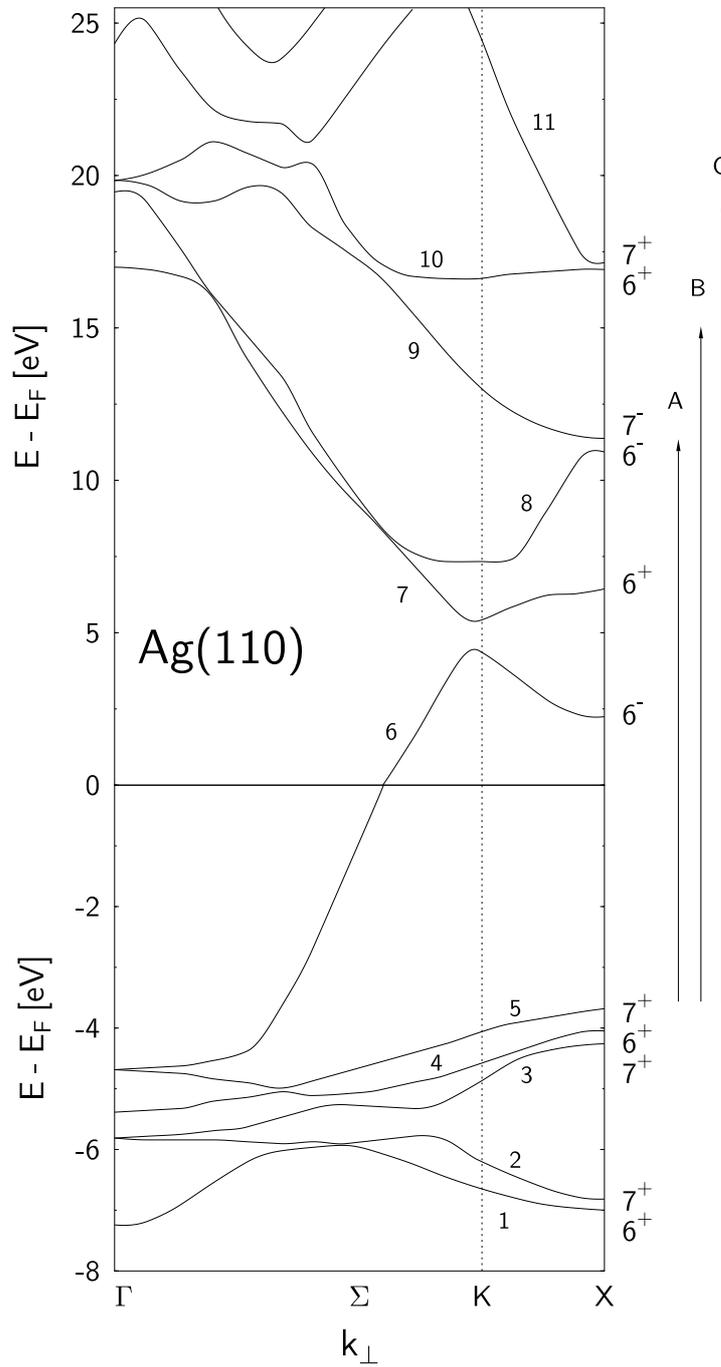


Abbildung 4.17: Bandstruktur von Silber entlang Γ KX: Die Ergebnisse dieser relativistischen Rechnung sind aus [29] entnommen. Am X-Punkt sind die Bänder unter der Wirkung des Kristallfeldes und der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten

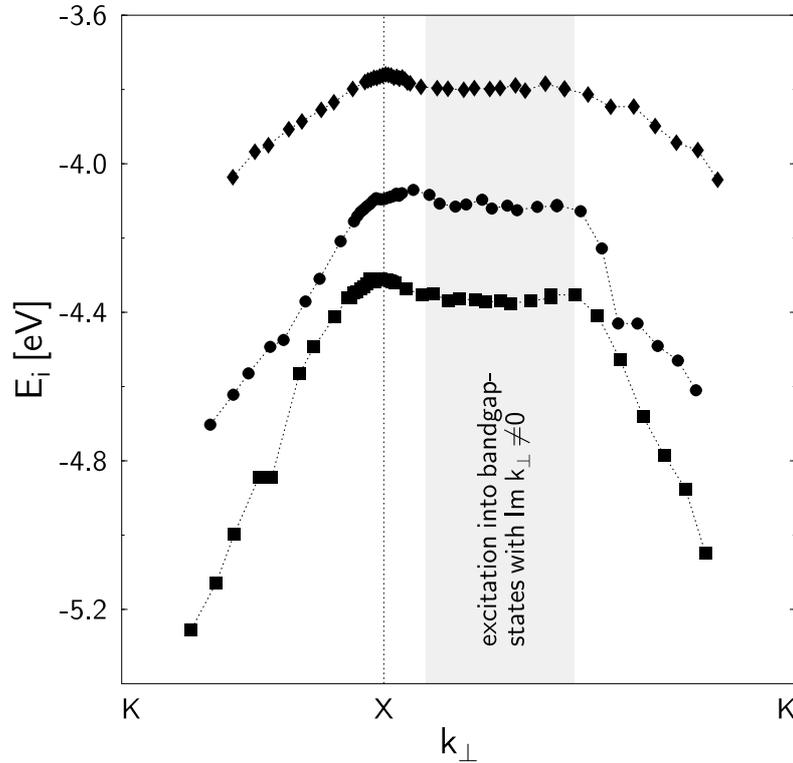


Abbildung 4.18: Dispersion $E_i(k_{\perp})$ entlang ΓKX : Gleichung (4.1) ermöglicht die k_{\perp} -Berechnung. Die Anregung in die Bandlücke führt zu nicht dispergierenden Zuständen, da $\text{Re } k_{\perp} = \text{konstant}$.

$E_i = -3.75 \text{ eV}$ auf den k_{\perp} -Wert am kritischen Punkt $k_{\perp} = \sqrt{2} 2\pi/a = 2.17 \text{ \AA}$ abzubilden. Der Einfluß der fehlenden Endzustandsbänder um den X-Punkt zeigt sich nicht nur in der Dispersion, sondern auch in einer ausgeprägten Zählratenabnahme bei Anregungen in die Bandlücke. Die auf den Photonenfluß hinter dem Monochromator³ normierte Intensität der Photoemissionslinien, wie sie aus den oben beschriebenen *least-square-fits* gewonnen wird, verringert sich zwischen $\hbar\omega = 16 \text{ eV}$ und $\hbar\omega = 21 \text{ eV}$ um mehr als eine Größenordnung, siehe Abbildung 4.19 und die beiden in Abbildung 4.14 gezeigten Photoelektronenspektren. Daß die Anregung in gedämpfte Grenzflächenzustände zu geringeren Intensitäten führen sollte, ist offensichtlich: Der Photoemissionsprozeß erfährt eine zunehmende, mit $(\text{Im } k_{\perp})^{-1}$ skalierende Lokalisierung, das zum Photostrom beitragende

³an Spiegel 3 gemessener Photostrom, siehe Tabelle 3.4

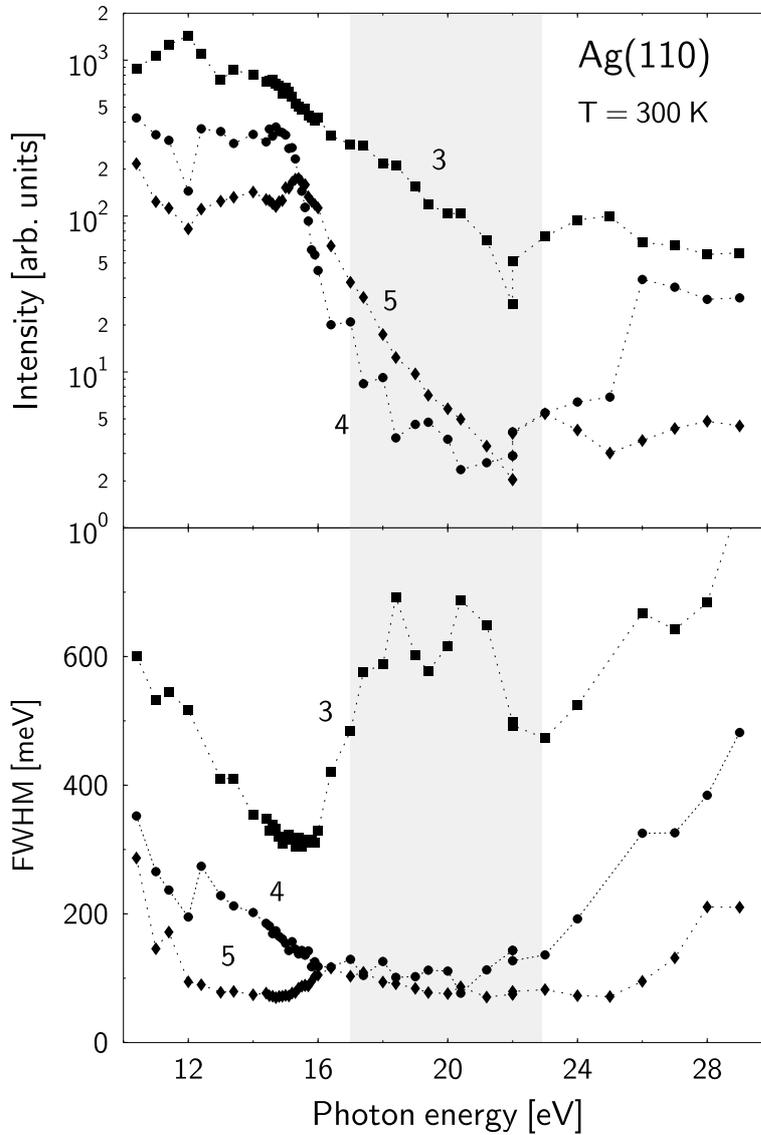


Abbildung 4.19: Intensitäten und Linienbreiten entlang Γ KX: Bei Anregungen in die Bandlücke nimmt die Intensität um mehr als eine Größenordnung ab (oben). Dieser Effekt erschwert die Auswertung der Linienbreiten (unten). Außerhalb der Bandlücke verbreitern die Linien aufgrund der Bandsteigung $v_{i\perp} \neq 0$, innerhalb der Bandlücke sind die Breiten im Rahmen der Fehlergrenzen konstant.

Meßvolumen verringert sich und abnehmende Zählraten sind die Folge. Ob andere Effekte, wie zum Beispiel die mit der kinetischen Energie abnehmenden freien Weglängen der Photoelektronen oder ein geringerer Wirkungsquerschnitt für Anregungen in diese *evanescent states* in einer quantitativen Erklärung der beobachteten Intensitätsabnahme berücksichtigt werden müssen, kann hier nicht näher untersucht werden.

Die in Abbildung 4.19 dargestellte Auswertung der Linienbreiten als Funktion der Photonenenergie, das eigentliche Ziel dieser Messungen, sollte mit Rücksicht auf den starken Zählratenverlust bei Anregungen in die Bandlücke betrachtet werden: Während für $\hbar\omega \leq 16$ eV und insbesondere für Übergänge am X-Punkt eine zuverlässige Zerlegung der Photoemissionsspektren möglich ist, muß für höhere Photonenenergien eine wachsende Unsicherheit in Kauf genommen werden. In der Nähe des kritischen Punktes erkennt man das bereits am Kupfer erklärte Verhalten: Im Rahmen der Fehlergrenzen werden die minimalen Linienbreiten $\Gamma_{exp} = \Gamma_h + \Gamma_e v_{i\perp} / v_{f\perp}$ bei Anregungen am X-Punkt mit flachen Anfangszustandsbändern $v_{i\perp} = 0$ beobachtet, und die zu kleineren bzw. größeren Photonenenergien zunehmenden Breiten können durch die endlichen Bandsteigungen erklärt werden. Am kritischen Punkt nehmen die Lebensdauerbreiten Γ_h mit der Bindungsenergie erwartungsgemäß zu, weil der Phasenraum für die Lochstreuung unterhalb der *d*-Bandoberkante größer wird. Da die intrinsischen Linienbreiten am X-Punkt hinreichend groß gegenüber der Energieauflösung von 31 meV sind, kann eine „quadratische Korrektur“ der gemessenen Breiten gemäß $(\Gamma_{exp}^2 - \Delta E^2)^{1/2}$ problemlos durchgeführt werden, und man erhält die in Tabelle 4.4 angegebenen Werte für $T = 300$ K. In einer weiteren Meßserie wird die Temperaturabhängigkeit der Photoemissionslinien bei $E_i = -3.75$ eV, $E_i = -4.07$ eV und $E_i = -4.31$ eV bei $\hbar\omega = 15.3$ eV untersucht. Die Photonenenergie wird dabei so gewählt, daß alle drei Übergänge in der Nähe des X-Punktes stattfinden, siehe $E_i(\hbar\omega)$ in Abbildung 4.16. Aufgrund dieser Messungen kann einerseits die Verschiebung $E_i(T)$ der Photoemissionslinien, andererseits der Einfluß der Loch-Phonon-Streuung auf die Linienbreite bestimmt werden [70], siehe Abbildung 4.20 und 4.21. Da der He-Kryostat keine Regulierung der Temperatur im Bereich $25 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ zuläßt, werden die Spektren während der Abkühlphase aufgenommen und eine gewisse Unsicherheit bei der Messung der Proben temperatur in Kauf genommen. Infolge der exponentiellen Temperaturabnahme verringert sich diese Meßunsicherheit bei der Annäherung an die Endtemperatur und ist für $T \leq 70$ K schließlich vernachlässigbar. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten Messungen an Kupfer wird hier keine Abnahme der Bindungsenergie $E_i(T)$ beobachtet. Vielmehr kann für alle drei Photoemissionslinien eine schwache mit der Temperatur zunehmende

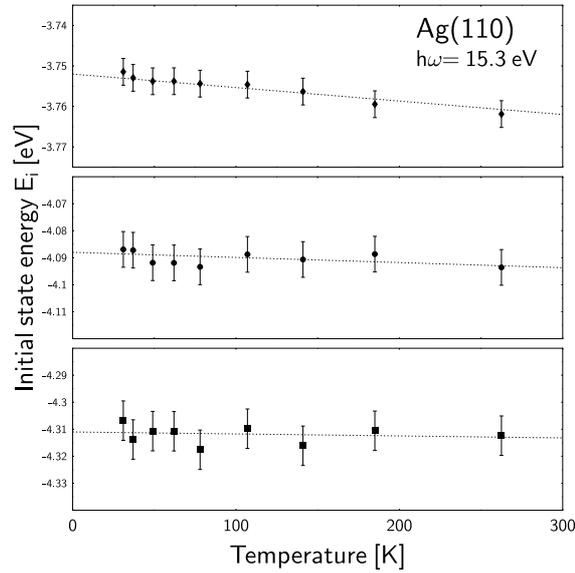


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit $E_i(T)$ der Zustände nahe dem X-Punkt

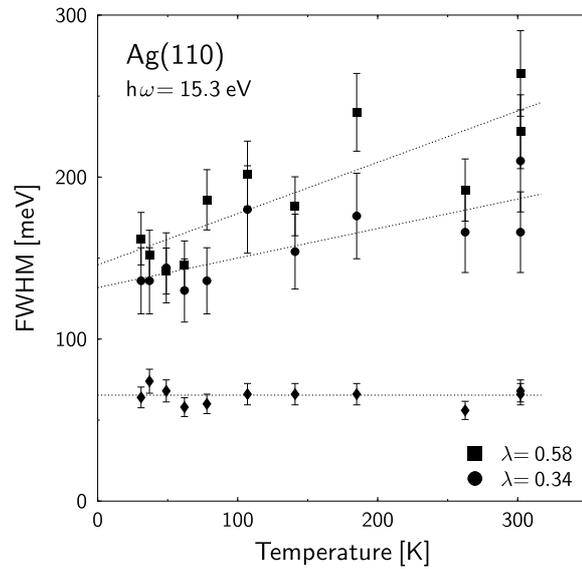


Abbildung 4.21: Einfluß der Loch-Phonon-Kopplung am X-Punkt: Diese Messungen erlauben die Bestimmung des *mass-enhancement-factors* λ gemäß $\Gamma_{h-ph} = 2\pi\lambda k_B T$ und die Extrapolation der Linienbreiten auf $T = 0$ K. Man beachte die praktisch nicht messbare Verbreitung des Zustands bei $E_i = -3.75$ eV.

E_i [eV]	λ	$\Gamma_{exp}(T = 0 \text{ K})$
-3.75 eV	< 0.15	53 meV
-4.09 eV	0.34 ± 0.09	127 meV
-4.31 eV	0.58 ± 0.14	141 meV

Tabelle 4.5: Mit $\hbar\omega = 15.3 \text{ eV}$ an Ag(110) gemessene *mass-enhancement-parameter* λ und auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierte Linienbreiten Γ_{exp} .

Verschiebung zu größeren Energien $|E_i|$ gemessen werden:

$$\begin{aligned}
 E_1(T) &= -3.75 - 3.3 \cdot 10^{-5} [\text{eV/K}] \cdot T \\
 E_2(T) &= -4.09 - 1.9 \cdot 10^{-5} [\text{eV/K}] \cdot T \\
 E_3(T) &= -4.31 - 7.4 \cdot 10^{-6} [\text{eV/K}] \cdot T
 \end{aligned}$$

In [68] wird gezeigt, daß die thermische Expansion des Gitters auch zu einem abnehmenden „Überlapp“ der d -Orbitale und zu einer geringeren Breite der d -Bänder am X-Punkt führt. Vermutlich ist es diese mit der Temperatur zunehmende Kontraktion des d -Bands, die zu der beobachteten Verschiebung der Photoemissionslinien führt. Quantentrogzustände in Silberfilmen genau definierter Dicke [70] belegen, daß die temperaturabhängige Verschiebung $E_i(T)$ von dem jeweiligen Punkt in der Brillouinzone abhängen kann.

Die Linienbreiten zeigen dagegen die erwartete lineare Zunahme $\Gamma_{h-ph} = 2\pi\lambda k_b T$ und gestatten damit die Extrapolation auf $T = 0 \text{ K}$, siehe Abbildung 4.21. Durch Kombination mit den in Abbildung 4.19 dargestellten Ergebnissen ist es möglich, die intrinsischen Linienbreiten am X-Punkt anzugeben. Für die Lebensdauerbreiten zwischen $E_i = -3.7 \text{ eV}$ und $E_i = -4.4 \text{ eV}$ erhält man so nach Berücksichtigung der Energieauflösung die in Tabelle 4.5 zusammengefaßten Werte. Die Lochlebensdauer an der d -Bandoberkante beträgt $\hbar/\Gamma_h = 12 \text{ fs}$. Sie liegt damit weit über den im Rahmen des *free-electron-model* berechneten Werten für Silber.⁴

Ein Vergleich der drei hier gewonnenen *mass-enhancement-parameter* λ bei $E_i = -3.75 \text{ eV}$, $E_i = -4.07 \text{ eV}$ und $E_i = -4.31 \text{ eV}$ deutet auf eine stark energieabhängige Loch-Phonon-Streuung am X-Punkt von Silber hin, siehe Tabelle 4.5. Insbesondere die praktisch nicht meßbare Temperaturabhängigkeit der Linienbreite an der d -Bandoberkante verweist auf die analoge Beobachtung an der Cu(110)-Oberfläche. Um diesen experimentellen Befund zu verstehen, betrachte man den Einfluß der Bandstruktur auf die Loch-Phonon-Streuung am X-Punkt: Zum einen ist der Zerfall des Photoloches bei $E_i = -3.75 \text{ eV}$ in ein schwächer gebundenes d -Loch und ein Phonon hier nicht möglich, zum anderen ist das d -Band um den

⁴Nach Gleichung (2.21) gilt $\tau_{FEG} = 1.1 \text{ fs}$.

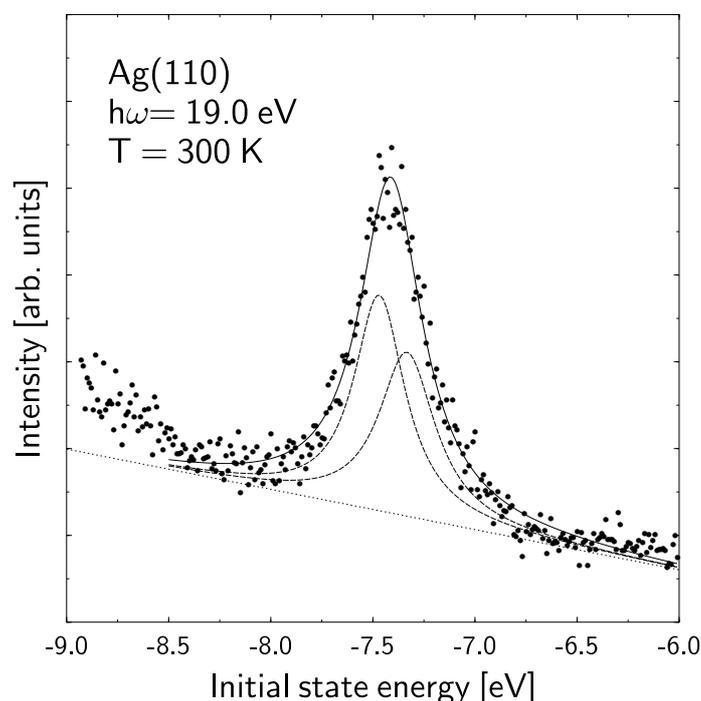


Abbildung 4.22: Normalemissionsspektrum an Ag(110) mit $\hbar\omega = 19.0$ eV: Die Photoemissionslinie bei $E_i = -7.43$ eV entspricht dem Übergang am X-Punkt der Volumenbrillouinzone. Die beiden relativistisch aufgespaltenen Zustände (Symmetriecharakter X_{7+} und X_{6+}) können aufgrund ihrer großen Lebensdauerbreiten nicht getrennt werden.

kritischen Punkt flach und folglich der für Streueignisse zur Verfügung stehende Phasenraum für Intra- d -Bandstreuung sehr klein. Eine entsprechend geringe Streurrate und ein zur d -Bandoberkante abnehmender *mass-enhancement-factor* ist die Folge.

Der Einfluß der Loch-Phonon-Streuung auf den tiefliegenden Zustand bei $E_i = -7.43$ eV – die zugehörige Photoemissionslinie in Abbildung 4.22 besitzt bei Raumtemperatur eine Halbwertsbreite von 372 meV – wird aufgrund der begrenzten Meßzeit am Synchrotron nicht untersucht. Nimmt man entsprechend den bei anderen Energien gemessenen Werten einen *mass-enhancement-factor* von $\lambda = 0.40$ an, folgt eine auf $T = 0$ K extrapolierte Linienbreite von 307 meV. Aufgrund der Bandstrukturechnungen sollten am X-Punkt zwei durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene Zustände unterschiedlicher Symmetrie beobachtbar sein. Da diese Aufspaltung deutlich unter der hier gemessenen Lebensdauerbreite liegt, ist eine

spektroskopische Trennung in Abbildung 4.22 unmöglich.

Um die Anregung aus zwei eng beieinanderliegenden Bändern zu simulieren, werden zwei Lorentzfunktionen an die Meßwerte angepaßt. Das Ergebnis in Abbildung 4.22 zeigt, daß in diesem Fall die beiden 140 meV getrennten Peaks eine Halbwertsbreite von nur 334 meV bzw. 302 meV besitzen. Die in [29] berechnete Aufspaltung der beiden tiefliegenden *d*-Zustände beträgt 180 meV.

5 Linienformanalyse

5.1 Vorbemerkungen

Motiviert durch die nicht lorentzförmigen Photoemissionslinien an der d -Bandoberkante von Kupfer und Silber (Abbildung 4.7 und 4.14), sollen hier einige Modellrechnungen durchgeführt werden, um durch eine realistischere Beschreibung die Ursache dieser ungewöhnlichen Linienform aufzudecken. Dazu werden zwei alternative Ansätze verfolgt:

- Aus der Rumpfniveauspektroskopie ist wohlbekannt [9], daß Vielteilcheneffekte zu asymmetrischen Linienformen führen können. Daher soll versucht werden, dieses Konzept auf die ebenfalls relativ stark lokalisierten d -Zustände zu übertragen.
- Die in Kapitel 2 vorgestellte Methode der k_{\perp} -Integration zur Berechnung von Linienformen enthält Lebensdauerparameter, die experimentell bestimmt werden können. Mit Hilfe der im vorigen Kapitel abgeleiteten intrinsischen Linienbreiten soll daher eine entsprechende Modellierung durchgeführt werden.

5.2 Doniach-Sunjic-Linienform

Die Wechselwirkung zwischen dem Photoloch und den Elektronen im Leitungsband wird in XPS-Messungen vielfach untersucht [71, 72, 73]. Dabei wird festgestellt, daß viele Rumpfniveaulinien eine stark asymmetrische Form zeigen, die nicht im Einteilchenbild der Photoemission erklärbar ist. Stattdessen muß das erzeugte Photoloch als ein plötzlich eingeschaltetes Störpotential angesehen werden, das aufgrund der Elektron-Elektron-Streuung Anregungen der Leitungsbandelektronen nahe der Fermienergie E_F induziert. Da die Anregungswahrscheinlichkeit mit dem Energieübertrag E auf die Elektronen abnimmt, ist die Spektralfunktion des Photoloches nicht lorentzförmig.

PARAMETER	WERT
Γ	0.175 ± 0.010 eV
E_0	-368.30 ± 0.02 eV
$\alpha_{\text{Ag}3d}$	0.055 ± 0.005

Tabelle 5.1: Aus dem *least-square-fit* in Abbildung 5.1 bestimmte Parameter für die (halbe) Lebensdauerbreite Γ , die Peakposition E_0 und den Asymmetrieparameter α . Die berücksichtigte Auflösung des Spektrometers betrug $\Delta E = 280$ meV.

Die Doniach-Sunjic-Funktion [9]

$$\mathcal{D}(E) = \frac{\cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan\left(\frac{E-E_0}{\Gamma}\right) \right]}{[(E - E_0)^2 + \Gamma^2]^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad (5.1)$$

berücksichtigt die Lebensdauerbreite 2Γ und die entstehende Asymmetrie durch den Parameter α . Sie resultiert aus der Faltung einer Lorentzfunktion $\mathcal{L}(E)$ mit der „Energieverlustfunktion“ $1/E^{1-\alpha}$, und es gilt

$$\mathcal{D}(E) \propto \begin{cases} \mathcal{L}(E) & \text{für } \alpha = 0 \\ 1/E^{1-\alpha} & \text{für } (E - E_0)/\Gamma \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (5.2)$$

Insbesondere für einfache Metalle beschreibt diese Linienform die beobachteten Photoelektronenverteilungen sehr gut. Man findet erwartungsgemäß einen elementspezifischen Asymmetrieparameter α für verschiedene Anregungen aus den Rumpfniveaus eines bestimmten Metalls, und die in hochaufgelösten XPS-Messungen ermittelten Werte stimmen mit Rechnungen zur Asymmetrie von Rumpfniveaulinien gut überein. Da für die Edelmetalle nur wenige derartige Untersuchungen zur Linienform vorliegen, soll die Doniach-Sunjic-Funktion zunächst an der von mir aufgenommenen $\text{Ag } 3d_{5/2}$ -Linie erprobt werden. Mit Hilfe des daraus zu bestimmenden Asymmetrieparameters kann die im UPS beobachtete Photoemissionslinie an der d -Bandoberkante von Silber modelliert werden.

In Abbildung 5.1, einem Ausschnitt des XPS-Spektrums, das mit einer experimentell verifizierten Auflösung von $\Delta E = 280$ meV gemessen wird, ist die asymmetrische Linienform leicht erkennbar. Die mit einer Gaußverteilung der Breite ΔE gefaltete Gleichung (5.1) wird an die Meßpunkte angepaßt, indem die Breite Γ , die Position E_0 , der Asymmetrieparameter α und der Skalierungsfaktor variiert werden. Die gute Übereinstimmung des *least-square-fits* mit der Messung ermöglicht es, die Parameter mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, siehe Tabelle 5.1. Der hier gewonnene Wert von $\alpha = 0.055 \pm 0.005$ stimmt gut mit den

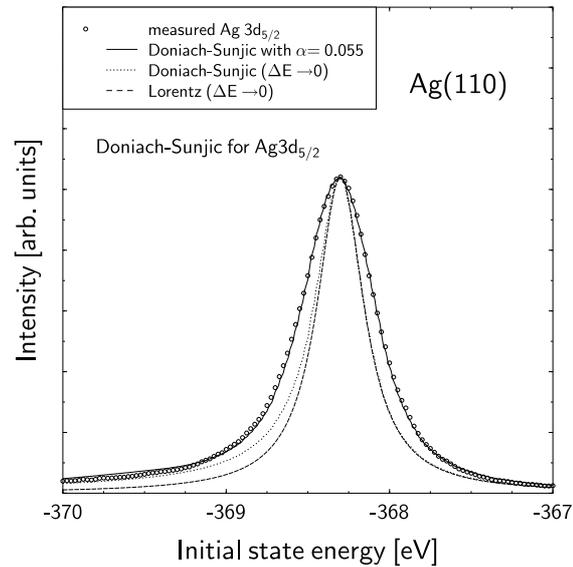


Abbildung 5.1: Analyse der $\text{Ag } 3d_{5/2}$ -Linie: Die asymmetrische Form beruht auf dem Energieverlust der Photoelektronen bei Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Die Doniach-Sunjic-Funktion (5.1) erklärt diesen Effekt quantitativ und ermöglicht die Bestimmung des Asymmetrieparameters α .

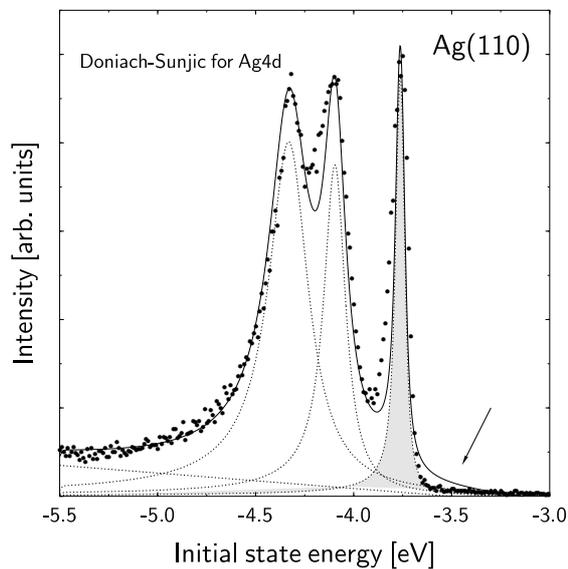


Abbildung 5.2: Analyse der $\text{Ag } 4d$ -Linien: Verwendet man den in Abbildung 5.1 bestimmten Asymmetrieparameter $\alpha = 0.055$, gelingt keine zufriedenstellende Modellierung der gemessenen Intensitäten an der d -Bandoberkante mit Hilfe der Doniach-Sunjic-Funktion.

allgemeinen Angaben in [74] überein. Dort wird ein für Kupfer und Silber typischer Asymmetrieparameter von $\alpha = 0.04 - 0.06$ zitiert. Um den Einfluß der begrenzten Auflösung zu veranschaulichen, enthält Abbildung 5.1 die mit einer Deltafunktion ($\Delta E \rightarrow 0$) gefaltete Doniach-Sunjic-Funktion mit denselben Parametern. Zur Bestimmung der durch Vielteilcheneffekte verursachten Asymmetrie ist die Kenntnis der Energieauflösung unverzichtbar. Eine nicht berücksichtigte oder unterschätzte Verbreiterung der Photoemissionslinie durch das Spektrometer führt zu deutlich kleineren Werten von α . Der Vergleich mit der Lorentzfunktion ($\alpha = 0$) und der Doniach-Sunjic-Funktion ($\alpha = 0.055$) in Abbildung 5.1 beweist die asymmetrische Verbreiterung der Ag $3d_{5/2}$ -Linie und zeigt, daß der Energieverlust der Photoelektronen durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren quantitativ erfaßt werden kann.

Nun kann durch weitere Modellrechnungen zuverlässig überprüft werden, ob dieses Modell auf die im UPS gemessenen Ag $4d$ -Linien übertragbar ist. Im Rahmen dieser Rechnung wird der oben bestimmte Asymmetrieparameter für Silber zunächst festgehalten und allein die Lebensdauerbreite Γ , die Peakposition E_0 und die Intensität in Gleichung (5.1) zur Anpassung an die Meßwerte variiert. Entsprechend der Bandstruktur von Silber muß das Gesamtspektrum aus drei Doniach-Sunjic-Funktion zusammengesetzt werden. Abbildung 5.2 zeigt das an Ag(110) bei $\hbar\omega = 15.3$ eV gemessene Spektrum und die angepaßte Modellrechnung über einem linearen Untergrund. Die experimentelle Auflösung wird durch eine Faltung mit einer Gaußfunktion ($\Delta E = 30$ meV) berücksichtigt. Da hier insbesondere die asymmetrische Photoemissionslinie bei $E_i = -3.75$ eV von Interesse ist, beachte man dort auftretende Abweichungen. Die zu hohen Intensitäten bei $E_i > -3.6$ eV im lorentzartigen Fuß der Spektrallinie können zwar durch eine geringere Breite Γ reduziert werden, jedoch wachsen dabei die Differenzen in der niederenergetischen Flanke bei $E_i < -3.75$ eV noch weiter an. Die experimentell beobachtete Linienform kann durch die Doniach-Sunjic-Funktion mit $\alpha = 0.055$ und variable Lebensdauerbreite Γ nicht hinreichend reproduziert werden. Gibt man den Asymmetrieparameter im *least-square-fit* frei, ist eine deutlich bessere Modellierung möglich. Obgleich mit $\alpha \approx 0.1$ und entsprechend kleiner Lebensdauerbreite eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment für -3.9 eV $< E_i < -3.5$ eV erreicht werden kann, muß dieser große Asymmetrieparameter als unphysikalisch angesehen werden. Verglichen mit den Lochzuständen in den Ag $3d$ -Niveaus, sollte man aufgrund der stärkeren Delokalisierung der Ag $4d$ -Zustände und des folglich schwächeren Störpotentials $\alpha_{\text{Ag}4d} < \alpha_{\text{Ag}3d}$ erwarten.

Eine analoge Auswertung wird für das an Cu(110) aufgenommene Spektrum in Abbildung 4.7 durchgeführt. Auch in diesem Fall ist es nicht möglich, die asymmetrische Linienform bei $E_i = -2.00$ eV allein durch die Doniach-Sunjic-Funktion mit einem realistischen α -Wert zu beschreiben.

5.3 k_{\perp} -Integration mit verbesserter Selbstenergieparametrisierung

Die Methode der k_{\perp} -Integration zur Berechnung von Linienformen im UPS, wie sie in Kapitel 2 vorgestellt wird, ist wohlerprobt. In [30] wird sie erfolgreich auf He I-Messungen an Cu(111) angewendet, in [31] werden speziell Übergänge aus den sp -artigen Bändern von Cu(100) und Cu(110) untersucht. Diese und andere Beispiele zeigen, daß die Parametrisierung der Lebensdauern des Photoelektrons $\Gamma_e \propto (E_f - E_F)$ und des Photoloches $\Gamma_h \propto (E_i - E_F)^2$ zu Ergebnissen führt, die in guter Übereinstimmung mit den Photoemissionsmessungen sind. Allerdings muß hervorgehoben werden, daß in all diesen Modellrechnungen keine Anregungen an den kritischen Punkten der Bandstruktur betrachtet werden. Die Linienbreiten sind dann fast immer durch die kurze Lebensdauer des Elektrons im Endzustand und die entsprechend große Energieunschärfe Γ_e bestimmt. Übereinstimmende Ergebnisse in Experiment und Modell sind daher kein Indiz für die Gültigkeit der zugehörigen Selbstenergieparametrisierung $\text{Im } \Sigma \propto (E_i - E_F)^2$ in Gleichung (2.9). Die einzige Möglichkeit, den Einfluß der endlichen Lebensdauern des Photoloches in der Photoemission zu studieren, sind Übergänge aus flachen Anfangszustandsbändern.

Deshalb sind die in Kapitel 4 gewonnenen intrinsischen Linienbreiten an den kritischen Punkten von Kupfer und Silber als Funktion der Energie $E_i - E_F$ in Abbildung 5.3 zusammengefaßt. Wie bereits teilweise in [13] gezeigt, beobachtet man eine zur jeweiligen d -Bandoberkante bei $E_i = -2.00$ eV bzw. $E_i = -3.75$ eV abnehmende Breite. Der daraus ableitbare Zusammenhang $\text{Im } \Sigma(E_i - E_F)$ steht in klarem Widerspruch zu der bisher benutzten Parametrisierung $\text{Im } \Sigma \propto (E_i - E_F)^2$ und zeigt, daß die d -Löcher nicht in einer auf dem *free-electron-model* basierenden Theorie behandelt werden können. Daher muß man sich fragen, welchen Einfluß die stark energieabhängige Selbstenergie auf die im UPS gemessene Linienform an der d -Bandoberkante hat. Modellrechnungen zeigen:

- Die Spektralfunktion des Photoloches $\mathcal{L}_h(k_{\perp}, E)$, welche in das Faltungsinintegral (2.19) der k_{\perp} -Integration eingeht, und die resultierende Linienform bei Anregungen am kritischen Punkt weichen von der Lorentzform umso stärker ab, je ausgeprägter die Energieabhängigkeit von $\text{Im } \Sigma$ ist.
- Ersetzt man die *free-electron*-Parametrisierung $\text{Im } \Sigma \propto (E_i - E_F)^2$ durch einen funktionellen Zusammenhang, welcher durch die experimentellen Lebensdauerbreiten in Abbildung 5.3 nahegelegt wird, kann eine sehr gute Übereinstimmung mit den Linienformen im Photoemissionsexperiment erreicht werden.

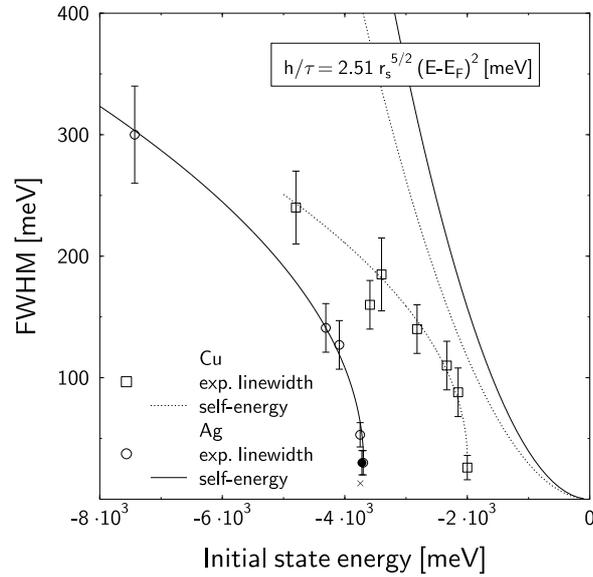


Abbildung 5.3: Linienbreiten an den kritischen Punkten von Kupfer und Silber. Das Kreuzsymbol an der d -Bandoberkante bei $E_i = -3.75$ eV entspricht der Linienbreite eines in [75] gemessenen d -artigen Quantentrogzustandes. Die durchgezogene (gepunktete) Linie zeigt die Selbstenergie $2\text{Im}\Sigma(E_i)$ für Silber (Kupfer) im *free-electron-model* und in der hier eingeführten Form.

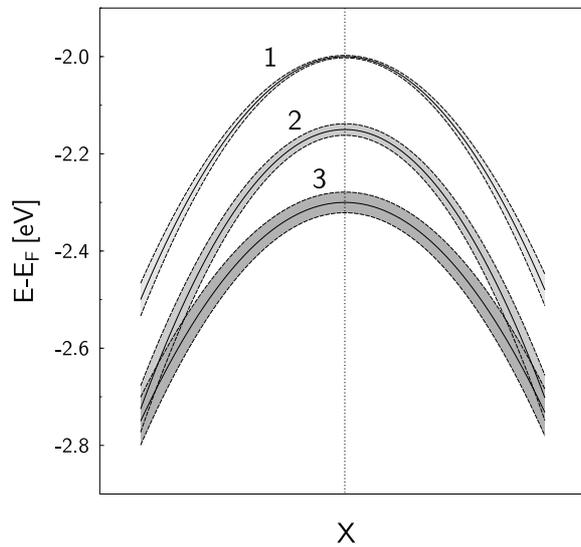


Abbildung 5.4: Unschärfe der d -Bänder infolge der Selbstenergieparametrisierung in Gleichung (5.3): An der d -Bandoberkante wird die Lochlebensdauer maximal, unterhalb nimmt sie schnell ab.

Eine sehr einfache Funktion $\text{Im } \Sigma(E_i)$ mit drei anzupassenden Parametern a , b und c , die zwischen den Meßwerten hinreichend genau interpoliert, hat die Form

$$\text{Im } \Sigma = a(b - E_i)^{1/2} + c \quad (5.3)$$

für $E_i \leq b$. Sie gibt sowohl das nicht-quadratische Verhalten für alle Anfangszustandsenergien als auch die starke Änderung an der d -Bandoberkante ($E_i \approx b$) wieder. Die Energieunschärfe der d -Bänder ist daher keineswegs konstant, sondern nimmt entsprechend Gleichung (5.3) mit der Bindungsenergie $|E_i|$ zu, siehe Abbildung 5.4. Zusätzliche Attraktivität gewinnt diese Parametrisierung durch die nahezu parabolische Dispersion $E_i \propto (k_{\perp} - k_{\perp}^0)^2$ der Bänder um den X-Punkt: Die daraus folgende lineare Zunahme der Lebensdauerbreiten mit dem Wellenzahlvektor $\text{Im } \Sigma \propto (k_{\perp} - k_{\perp}^0)$ für das Band 1 in Abbildung 5.4 ist die einfachst mögliche Verallgemeinerung.

Die Parameter a , b und c werden durch einen *least-square-fit* der Funktion (5.3) an die experimentellen Linienbreiten ermittelt. Für Kupfer und Silber findet man auf diese Weise die in Tabelle 5.2 zusammengefaßten Werte. Beide Selbstenergie-

PARAMETER	$a[\text{meV}^{1/2}]$	$b[\text{meV}]$	$c[\text{meV}]$
KUPFER	2.02	-1950	10
SILBER	2.25	-3700	15

Tabelle 5.2: Selbstenergieparameter der Modellrechnungen in Gleichung (5.3)

parametrisierungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt und werden in dieser Form für die k_{\perp} -Integration benutzt. Die Wirkung der zur d -Bandoberkante stark abnehmenden Werte $\text{Im } \Sigma(E_i)$ folgt anschaulich aus Abbildung 5.4: Da den Anregungen aus den d -Bändern keine konstante Selbstenergie zuzuordnen ist, ergeben sich asymmetrische Photoemissionslinien mit außerordentlich kleinen Linienbreiten bei $E_i = -2.00$ eV (Kupfer) bzw. $E_i = -3.75$ eV (Silber).

Die Lebensdauerbreite des Photoelektrons wird unverändert aus [33] übernommen, d. h.

$$\Gamma_e(E_f) = 0.13(E_f - E_F) [\text{eV}]. \quad (5.4)$$

Insbesondere die in [31] untersuchten Anregungen aus den sp -Bändern mit starker k_{\perp} -Dispersion bestätigen diese Parametrisierung. Die hier untersuchten Übergänge aus den d -Bändern sind relativ unempfindlich gegenüber kleinen Änderungen in Gleichung (5.4), da die eingehenden Bandsteigungen in der Nähe des X-Punktes hinreichend klein sind. Erhöht man die k_{\perp} -Unschärfe $\Gamma_e dk_{\perp}/dE_f$ in der Modellrechnung, resultiert eine ausschließlich in Dispersionsrichtung verbreiterte Photoemissionslinie: Die nahezu parabolische Bandstruktur um den kritischen Punkt

führt daher zu einer niederenergetischen Flanke, deren Ausprägung schwach von der Parametrisierung (5.4) abhängt. Abbildungen 5.5 und 5.6 zeigen die Ergebnisse der k_{\perp} -Integration für Kupfer und Silber im Vergleich zu den gemessenen Spektren. Die zugrundeliegende Bandstruktur $E_i(k_{\perp})$ entlang $\Gamma K X$ wird aus [29]

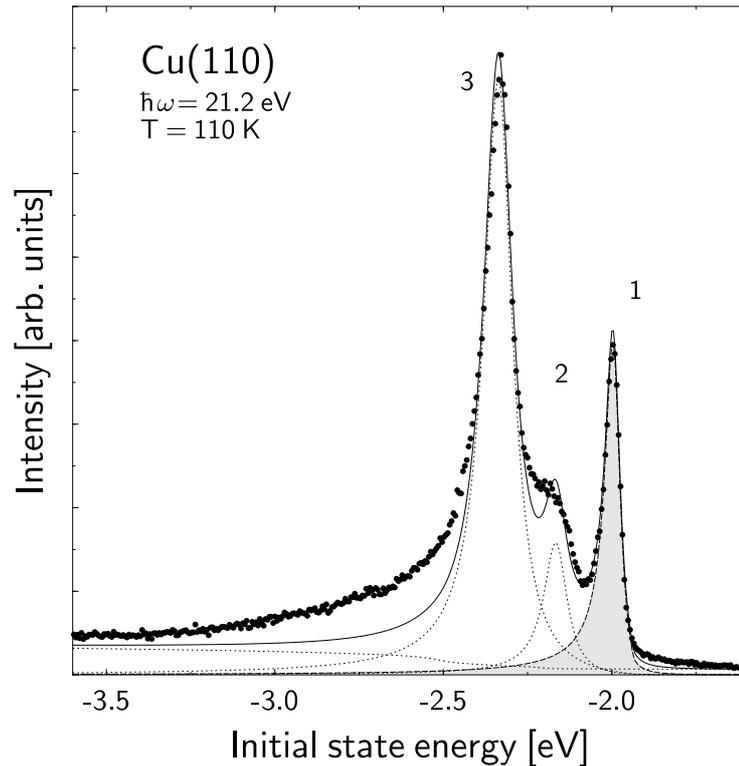


Abbildung 5.5: Modellrechnung für Cu(110): Die k_{\perp} -Integration entlang $\Gamma K X$ und die Parametrisierungen (5.3) und (5.4) führen zu asymmetrischen Linienformen, welche insbesondere an der d -Bandoberkante die Übereinstimmung mit den Experiment erhöhen.

entnommen und zur Anpassung an die Messungen geringfügig auf der Energieskala verschoben. Offensichtlich ist es möglich, durch die nicht *free-electron*-artige Parametrisierung der Selbstenergie in Gleichung (5.3) eine verbesserte Beschreibung der beobachteten Linienformen zu erreichen. Damit sind die asymmetrischen Photoemissionslinien bei $E_i = -2.00$ eV (Kupfer) und $E_i = -3.75$ eV (Silber) als Folge der langen Lebensdauern an der d -Bandoberkante und der k_{\perp} -Integration um den X-Punkt anzusehen.

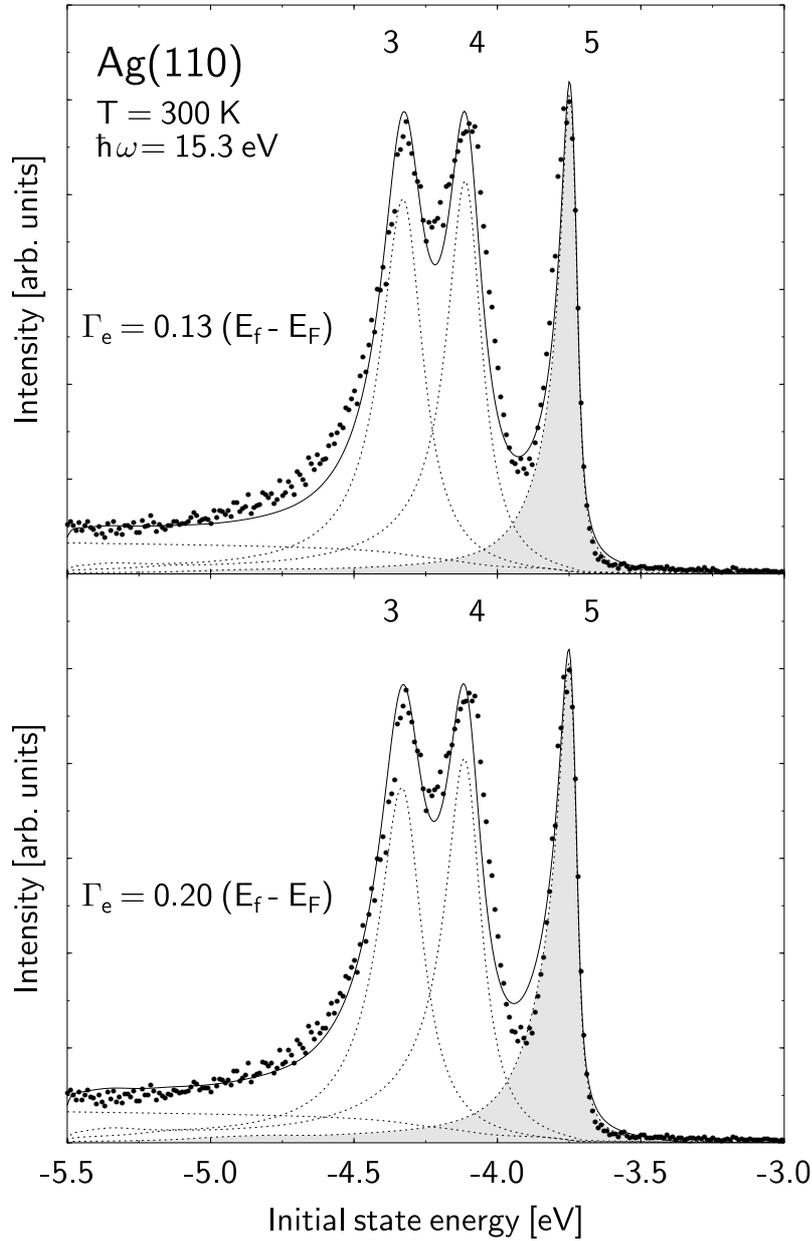


Abbildung 5.6: Modellrechnung für Ag(110): Aufgrund der schwachen k_{\perp} -Dispersion der d -Bänder um den X-Punkt hat die Lebensdauerbreite des Photoelektrons Γ_e nur geringen Einfluß auf die Linienform.

6 Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse

Da sich die Bedeutung der experimentellen Ergebnisse am einfachsten durch eine vergleichende Darstellung erschließt, zeigen Abbildung 6.1 und 6.2 die aus den intrinsischen Photoemissionslinienbreiten gewonnenen Lochlebensdauern $\tau_h = \hbar/\Gamma_h$, die im *free-electron-model* zu erwartenden Werte und aktuelle *ab-initio*-Rechnungen für Kupfer [7] und Silber [32].

Vergleich der experimentellen d-Lochlebensdauern für Kupfer und Silber:

Die durch Dreiecke symbolisierten Datensätze in Abbildung 6.1 und 6.2 belegen das grundsätzlich ähnliche Verhalten der beiden Metalle. Die Lochlebensdauern nehmen zur jeweiligen *d*-Bandoberkante bei $E - E_F = -2.00$ eV bzw. $E - E_F = -3.75$ eV um etwa eine Größenordnung zu. Abgesehen von der durch die unterschiedliche Lage der *d*-Bänder bedingten Verschiebung um 1.75 eV, sind sowohl der funktionelle Zusammenhang als auch die absoluten Werte $\tau_h(E - E_F)$ kaum verschieden.

Vergleich der experimentellen d-Lochlebensdauern mit Rechnungen im free-electron-model:

Die von Gleichung (2.21) vorhergesagte Proportionalität $\tau_h \propto (E - E_F)^{-2}$, in Abbildung 6.1 und 6.2 als durchgezogene Linie entsprechend mit $r_s = 2.67$ bzw. $r_s = 3.07$ eingezeichnet, wird nicht beobachtet. Die untersuchten Lebensdauern der Lochzustände in den *d*-Bändern von Kupfer und Silber liegen deutlich über den *free-electron*-Werten. Die vergleichsweise langen Lebensdauern der tiefliegenden *d*-Löcher sind vermutlich auf die effektive Ladungsabschirmung der *d*-Elektronen zurückzuführen.

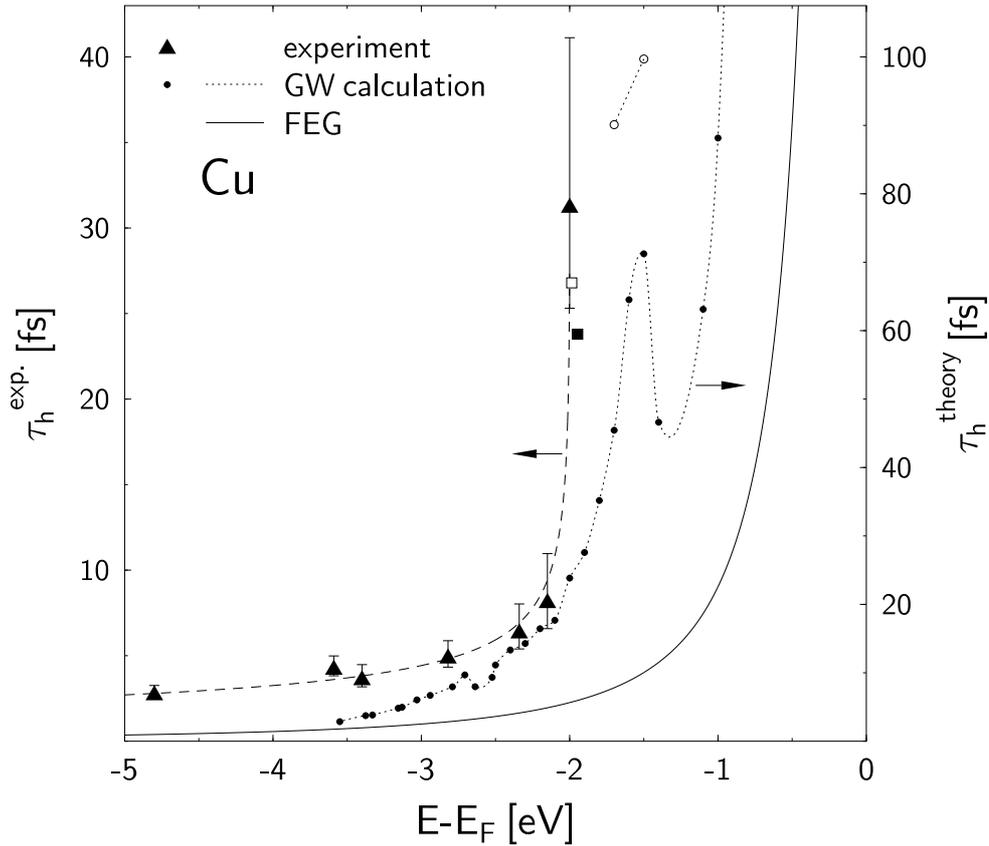


Abbildung 6.1: Lochlebensdauern in Kupfer: Dreiecke symbolisierten die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Lebensdauern $\tau_h = \hbar/\Gamma_h$, gefüllte (offene) Punkte die (nicht) über die Brillouinzone und alle Bänder gemittelten *ab-initio*-Werte [7]. Die Dichtefunktionalrechnungen liefern eine verschobene *d*-Bandoberkante bei $E - E_F = -1.5$ eV. Die durchgezogene Linie gibt die Lebensdauern im *free-electron-model* wieder (Gleichung (2.21) mit $r_s = 2.67$). Die unterbrochene Linie zeigt die inverse Selbstenergieparametrisierung $\hbar/(2\text{Im } \Sigma)$ entsprechend Gleichung (5.3).

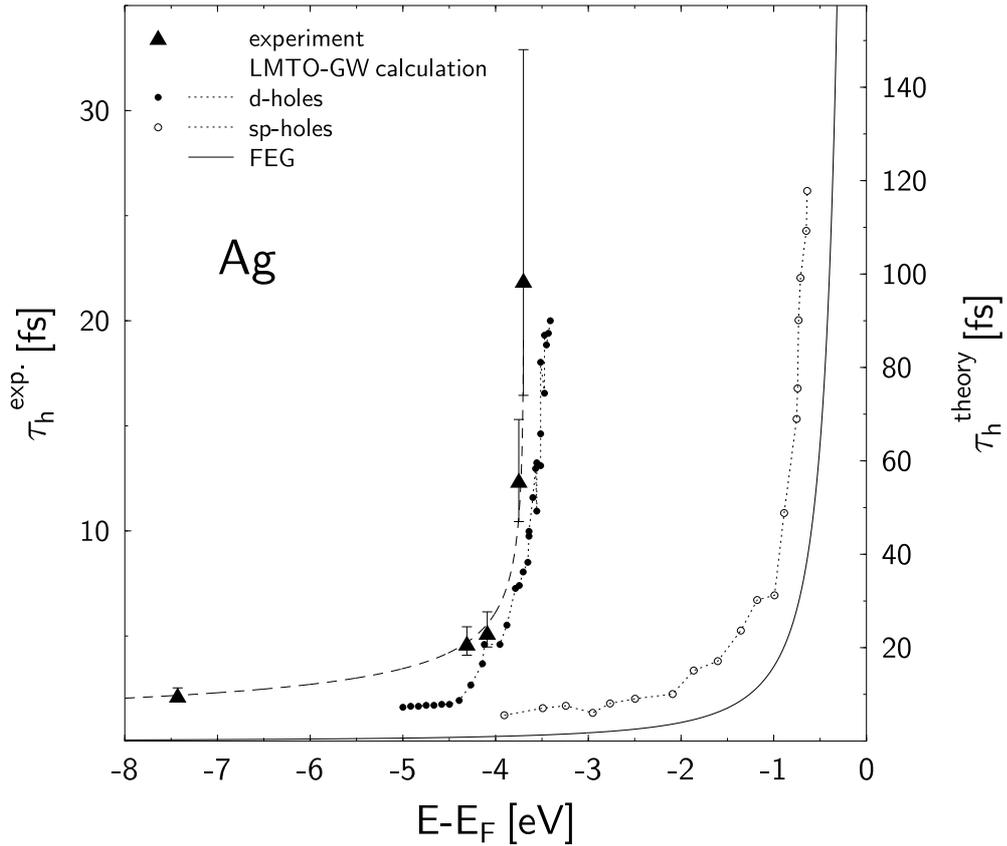


Abbildung 6.2: Lochlebensdauern in Silber: Dreiecke symbolisierten die in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Lebensdauern $\tau_h = \hbar/\Gamma_h$, gefüllte bzw. offene Punkte die *ab-initio*-Rechnungen entlang Γ KX [32]. Die durchgezogene Linie gibt die Lebensdauern im *free-electron-model* wieder (Gleichung (2.21) mit $r_s = 3.07$). Die unterbrochene Linie zeigt die inverse Selbstenergieparametrisierung $\hbar/(2\text{Im}\Sigma)$ entsprechend Gleichung (5.3).

Vergleich der Ergebnisse aus ab-initio-Rechnungen mit dem free-electron-model: Sowohl für Kupfer als auch für Silber liefern Vielteilchenrechnungen d -Lochlebensdauern, welche deutlich über den *free-electron*-Werten liegen. Die durch Punkte symbolisierten Ergebnisse der *ab-initio*-Rechnungen in Abbildung 6.1 und 6.2 weichen insbesondere an der d -Bandoberkante¹ stark von dem Zusammenhang $\tau_{\text{FEG}} \propto (E - E_F)^{-2}$ ab. Die stark delokalisierten Lochzustände im Leitungsband (offene Kreise in Abbildung 6.2) folgen dagegen einem modifizierten *free-electron-model*. Die Abschirmung der sp -artigen Löcher wird durch den r_s -Wert von Silber unterschätzt, da er den Beitrag der d -Elektronen zur Ladungsdichte vernachlässigt.

Vergleich der Ergebnisse aus ab-initio-Rechnungen mit experimentellen d -Lochlebensdauern: Die in dieser Arbeit nachgewiesene starke Zunahme der d -Lochlebensdauern an der Bandoberkante wird von den Vielteilchenrechnungen tendenziell bestätigt. Trotz der offensichtlichen Schwierigkeit, die d -Bänder der Edelmetalle im Rahmen der nichtrelativistischen Dichtefunktionalrechnung korrekt zu reproduzieren, darf dieses Ergebnis als zuverlässig gelten. Von der Theorie vorhergesagte extrem langlebige Lochzustände in den d -Bändern – einer Lebensdauer von $\tau_h = 100$ fs an der d -Bandoberkante von Kupfer [7] steht ein analoger Wert von $\tau_h = 90$ fs beim Silber [32] gegenüber – sind experimentell nicht verifiziert. Zeitaufgelöste Photoemissionsexperimente² an Cu(100) [17] deuten ebenso wie die hier vorliegenden Messungen auf entsprechende d -Lochlebensdauern von $\tau_h = (25 \pm 5)$ fs am X-Punkt.

Trotz der beschriebenen Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen sind die wesentlichen Aspekte erkennbar: Die d -Lochlebensdauern in beiden Metallen verhalten sich trotz der 1.75 eV tiefer liegenden d -Bänder im Silber sehr ähnlich. Die langlebigen Lochzustände an der d -Bandoberkante von Kupfer und Silber lassen sich auf eine von den sp -Elektronen entkoppelte Zerfallsdynamik der d -Löcher zurückführen. Ursache dieser Entkopplung ist wahrscheinlich ein geringer „Überlapp der Wellenfunktionen“ [7] von Loch- und Elektronenzustand aufgrund der starken Lokalisierung der d -Löcher. Untersuchungen an den sp -Bändern von Cu(110) [31] bestätigen deren grundsätzlich unterschiedliches Verhalten: Die spektrale Verteilung der aus dem Leitungsband angeregten Elektronen kann durch Einstufenrechnungen mit *free-electron*-artiger Parametrisierung der Selbstenergie gemäß $\text{Im} \Sigma(E_i) \propto (E_i - E_F)^2$ gut erklärt werden. Das unerwartete Ergebnis, unterhalb der d -Bandoberkante trotz abnehmen-

¹ $E - E_F \approx -1.5$ eV (Kupfer) und $E - E_F \approx -3.5$ eV (Silber)

²*interferometric time-resolved two-photon photoemission (ITR-TPPE)*

den Phasenraums für Elektron-Loch-Streuung kürzere Lebensdauern für *sp*-artige Lochzustände zu messen, beruht auf dieser „Entkopplung“. Die rasch abnehmenden Lebensdauern tieferliegender Photolöcher lassen sich auf den großen Phasenraum für die Intra-*d*-Bandstreuung zurückführen. Die langlebigsten *d*-artigen Lochzustände werden in einem kaskadenartigen Augerprozeß zunächst überproportional bevölkert. Der sehr schnellen Relaxation innerhalb der *d*-Bänder folgt dann als zeitbestimmender Schritt die Streuung mit *sp*-Elektronen. Gerade diese zweistufige Zerfallsdynamik muß für die Interpretation der zeitaufgelösten Photoemissionsmessungen berücksichtigt werden [17], da die Erzeugungsrate von „heißen Elektronen“ beim Augerzerfall der *d*-Löcher empfindlich von der Lebensdauer an der *d*-Bandoberkante abhängt.

A Berechnung des Strahlengangs in einer elektrostatischen Linse

Für die hochaufgelöste Photoelektronenspektroskopie sind die elektrostatischen Linsensysteme von entscheidender Bedeutung [76]. Ihre Abbildungseigenschaften können an die experimentellen Erfordernisse derart angepaßt werden, daß durch hohe „Informationsdichte“ auf dem Detektor kurze Meßzeiten zur Aufnahme eines Spektrums ausreichen. So kann die SCIENTA-Linse in verschiedenen Modi betrieben werden, um entweder die Transmission, die Winkelauflösung oder die Ortsauflösung zu optimieren. Diese gegenüber konventionellen Linsensystemen erhöhte Flexibilität verlangt vom Benutzer allerdings ein grundlegendes Verständnis, wenn man das System nicht nur als *black box* einsetzen will.

A.1 Differenzen-Methode

Das hier vorgestellte Verfahren wird allgemein zur Berechnung des Potentials $V(z, r, \phi)$ in zylindersymmetrischen Linsensystemen eingesetzt und ist z. B. in [77] beschrieben. Das Potential V läßt sich aus der Lösung der Laplacegleichung $\Delta V = 0$ bestimmen. In zylindersymmetrischen Systemen ($\partial V / \partial \phi = 0$) gilt dann

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} = 0 \quad (\text{A.1})$$

Entwickelt man das Potential in eine Taylorreihe um den Punkt (z, r) ,

$$V(z, r + h) = V(z, r) + h \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{1}{2} h^2 \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \dots, \quad (\text{A.2})$$

erhält man durch Bildung der folgenden Summen und Differenzen die Differentiale aus der Laplacegleichung (A.1):

$$V(z + h, r) + V(z - h, r) - 2V(z, r) = h^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (\text{A.3})$$

$$V(z, r + h) + V(z, r - h) - 2V(z, r) = h^2 \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \quad (\text{A.4})$$

$$V(z, r + h) - V(z, r - h) = 2h \frac{\partial V}{\partial r} \quad (\text{A.5})$$

Durch Einsetzen in die Laplacegleichung erhält man anstelle einer Differentialgleichung einen Ausdruck, der das Potential am Ort (z, r) durch die Werte an vier benachbarten Punkten ausdrückt:

$$V(z, r) = \frac{1}{4} (V(z+h, r) + V(z-h, r) + V(z, r+h) + V(z, r-h)) + \frac{h}{8r} (V(z, r+h) - V(z, r-h)) \quad (\text{A.6})$$

Für Punkte auf der Zylinderachse ($r = 0$) wird dieser Ausdruck singulär und man muß stattdessen sechs Punkte betrachten:

$$V(z, 0) = \frac{1}{6} (V(z+h, 0) + V(z-h, 0) + 4V(z, h)) \quad (\text{A.7})$$

Indem man nun die Randwerte auf einer geschlossenen Oberfläche (den Linsenelementen) vorgibt, kann man Gleichungen (A.6) und (A.7) benutzen, um das Potential im Innern zu bestimmen.

A.2 (Über)relaxation

Hat man, ausgehend von den Randwerten, allen Punkten auf dem Gitter die entsprechenden Potentiale zugewiesen, muß dieser Zyklus der Mittelung solange iteriert werden, bis sich das Potential im Innenraum praktisch nicht mehr ändert. Dies wird als Relaxation bezeichnet.

Je nach Punktdichte kann dieser Algorithmus sehr langsam konvergieren, so daß die Rechenzeiten für realistische Systeme unerfreulich lang werden. Die Konvergenz kann durch eine sogenannte „Überrelaxation“ allerdings entscheidend beschleunigt werden. Dazu wird bei jedem Relaxationsschritt nicht nur über die benachbarten Punkte gemittelt, sondern zusätzlich das Potential $V(z, r)^*$ der vorangehenden Iteration berücksichtigt. Gleichungen (A.6) und (A.7) werden dann modifiziert gemäß

$$V(z, r) = \frac{g}{4} (V(z+h, r) + V(z-h, r) + V(z, r+h) + V(z, r-h)) + \frac{gh}{8r} (V(z, r+h) - V(z, r-h)) - (g-1)V(z, r)^* \quad (\text{A.8})$$

$$V(z, 0) = \frac{g}{6} (V(z+h, 0) + V(z-h, 0) + 4V(z, h)) - (g-1)V(z, r)^*,$$

wobei g als Beschleunigungsparameter bezeichnet wird. Für $g = 1$ sind die Gleichungen (A.6) und (A.7) bzw. (A.8) identisch, für $g \geq 2$ wird die Iteration instabil. Der optimale Wert für g hängt von der Feinheit und der Form des Gitters ab. Die im übernächsten Abschnitt gezeigt Rechnung wird mit $g = 1.90$ durchgeführt, ohne daß Instabilitäten auftraten.

A.3 Berechnung der Trajektorien

Ist das elektrostatische Potential $V(z, r)$ bekannt, kann die Bewegungsgleichung

$$\mathbf{F} = m\ddot{\mathbf{r}} = -e \text{ grad } V \quad (\text{A.9})$$

numerisch gelöst werden [78]. Dazu wird die Differentialgleichung 2. Ordnung in ein Differentialgleichungssystem 1. Ordnung für $(\dot{z}(t), \ddot{z}(t), \dot{r}(t), \ddot{r}(t))$ umgewandelt, welches über eine Runge-Kutta-Methode gelöst werden kann. Ausgehend von den Anfangsbedingungen $(z(0) = z_0, \dot{z}(0) = v_0 \cos \theta, r(0) = r_0, \dot{r}(0) = v_0 \sin \theta)$ kann die Trajektorie für Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{kin} = mv_0^2/2$ berechnet werden.

Mit dieser Raytracing-Methode können nun die Abbildungseigenschaften des Linsensystems für verschiedene Anfangsbedingungen, d. h. axiale und nicht-axiale Startpunkte sowie Emissionswinkel θ untersucht werden. Sollen dagegen Elektronen mit unterschiedlichen kinetischen Energien betrachtet werden, muß zuvor immer das zugehörige Potential aus den Randwerten (Linsenspannungen) berechnet werden.

A.4 Beispielrechnung für die SCIENTA-Linse

Das in den vorangehenden Abschnitten vorgestellte Verfahren, wird speziell auf die SCIENTA-Linse (ohne die Vorsatzlinse für orts aufgelöste Messungen) angewandt. Die maßstäbliche Zeichnung (Abbildung A.1) zeigt, daß alle Linsenelemente durch Zylinder bzw. Kegelstümpfe beschrieben werden können.

Entsprechend den Abmessungen wird ein Gitter von 60×1000 Punkten als Diskretisierung benutzt, d. h. der Punktabstand beträgt $h = 1$ mm. Die Randwerte auf den fünf Linsenelementen (L5, L6, L7, L8, L9) werden entsprechend der kinetischen Energie der Elektronen (hier 12 eV) und der Passenergie (hier 10 eV) festgelegt, siehe Tabelle A.1. Entscheidend sind die drei Spannungen an L6, L7 und L8, welche neben der Fokussierung auch den Abbildungsmodus (hier *transmission mode*) bestimmen. Sie sind in der Datei `hemi.ini` für verschiedene Passenergien, kinetische Energien und Abbildungsmodi tabelliert. Daß selbst für diese komplexe Linsengeometrie nur moderate Rechenzeiten nötig sind, haben verschiedene Tests gezeigt. In der hier durchgeführten Beispielrechnung genügen etwa 700 Relaxationszyklen auf dem oben beschriebenen Gitter für die Berechnung des Potentials $V(z, r)$. Abbildung A.2 zeigt die Äquipotentiallinien in der Linse, Abbildung A.3 vier Trajektorien von Elektronen mit $E_{kin} = 12$ eV in diesem Potential. Als Startpunkt wird jeweils die Linsenachse bei $z = 0$ gewählt, die Startwinkel gegen diese betragen dabei $\theta = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ und 4° . Der Fokus liegt bei

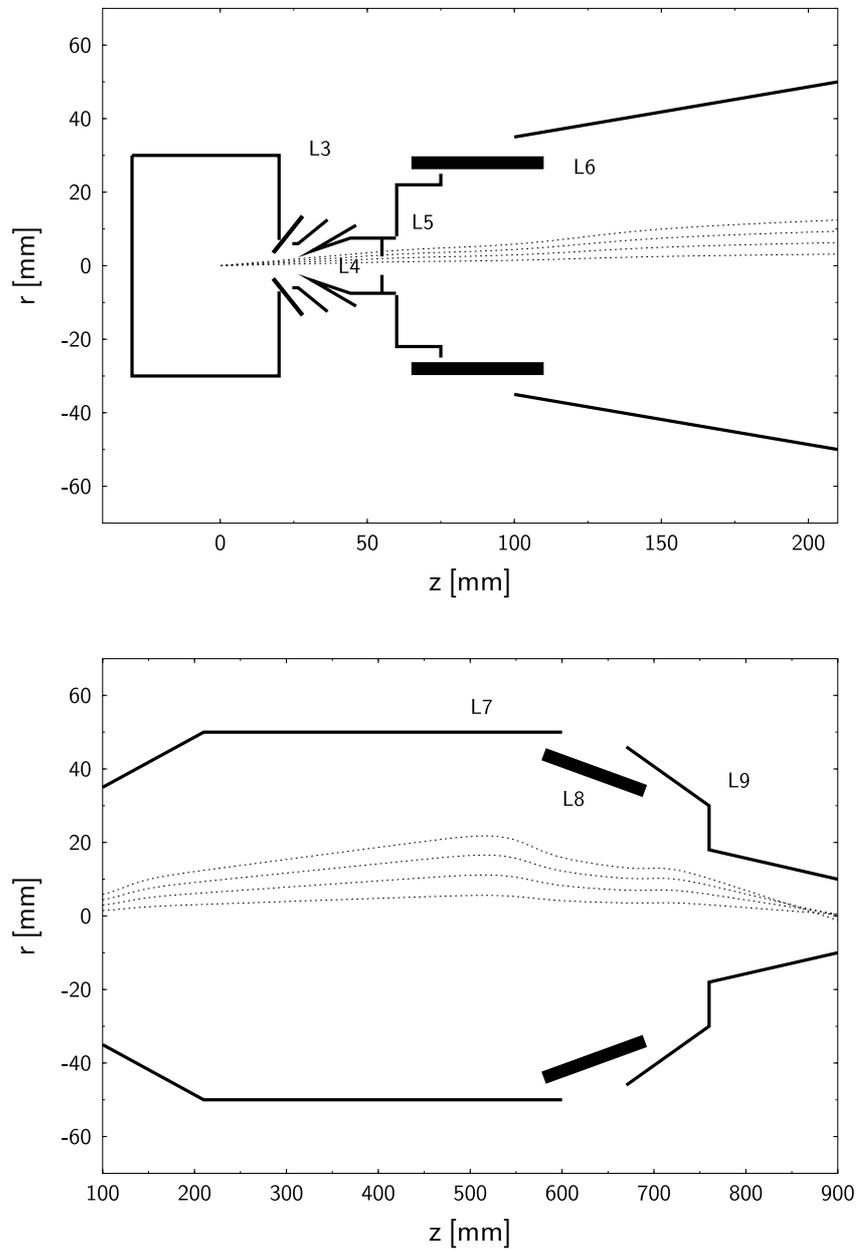


Abbildung A.1: Maßstäbliche Zeichnungen der SCIENTA-Linse: Die Bezeichnungen L3 bis L9 kennzeichnen die rotationssymmetrischen Linsenelemente.

LINSENELEMENT	POTENTIAL
L3	Vorsatzlinse für ortsaufgel.
L4	XPS, nicht berücksichtigt
L5	0.00 V
L6	14.51 V
L7	-5.53 V
L8	15.18 V
L9	$E_{Pass} - E_{kin} = -2.00$ V

Tabelle A.1: Interpolierte Linsenspannungen an den fünf Elementen der SCIENTA-Linse für $E_{Pas} = 10$ eV und $E_{kin} = 12$ eV

$z = 850$ mm. Die kinetische Energie der Elektronen entlang ihrer Bahnen unterscheidet sich nur geringfügig. Am Ende des Linsensystems haben die Elektronen die Passenergie des Analysators. Diese Rechnungen, systematisch durchgeführt, liefern ein anschauliches Bild für die Funktionsweise der SCIENTA-Linse, wenn die korrekten Linsenspannungen bekannt sind.

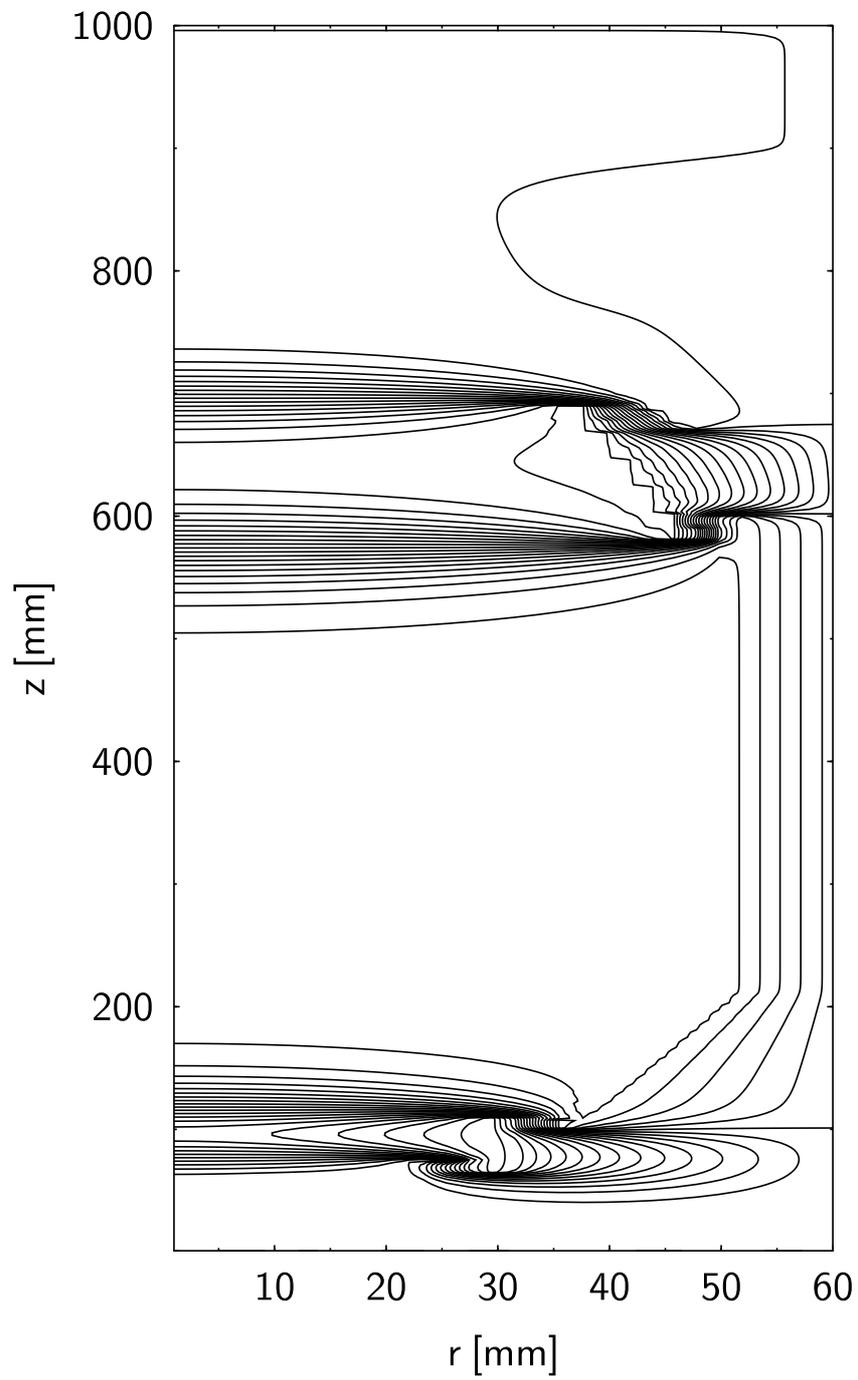


Abbildung A.2: Äquipotentiallinien für $V = -5 \dots 15 \text{ V}$ mit $\Delta V = 1 \text{ V}$

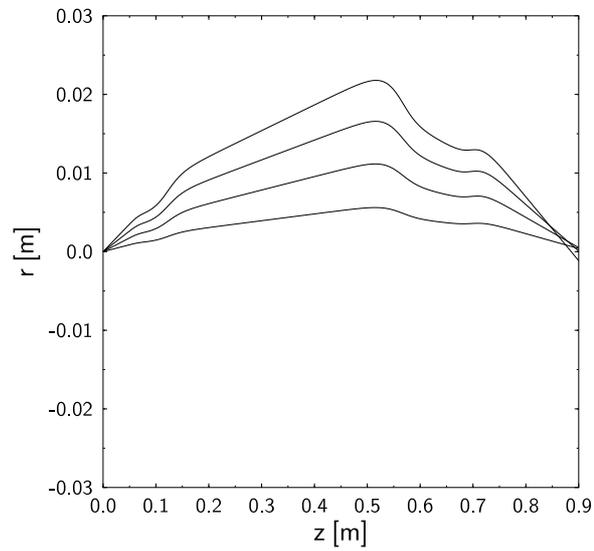


Abbildung A.3: Trajektorien von Elektronen mit $E_{kin} = 12 \text{ eV}$ und Startwinkeln von $\theta = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ und 4°

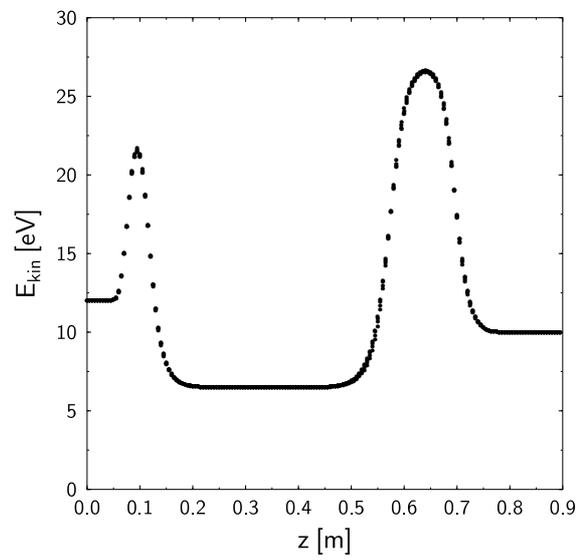


Abbildung A.4: Kinetische Energie der Elektronen entlang der Trajektorien in Abbildung A.3

B Lebensdauern im Selbstenergieformalismus

Die ersten Studien zu den Lebensdauern angeregter Elektronen in Metallen beruhen auf dem *free-electron-model*. In diesem Bild wird die inverse Lebensdauer τ^{-1} eines Zustands der Energie E nahe der Fermienergie ($E \gg |E - E_F|$) für den Fall hoher Elektronendichten ($r_s \rightarrow 0$) durch die von Quinn und Ferrell abgeleitete Beziehung

$$\tau_{\text{FEG}} = 263 r_s^{-5/2} (E - E_F)^{-2} \text{ [fs} \cdot \text{eV}^2] \quad (\text{B.1})$$

wiedergegeben. Die selbst für einfache Metalle wie Aluminium beobachteten Abweichungen von dieser einfachen Formel beweisen allerdings, daß die Zerfallsdynamik quantitativ nur durch weitergehende Vielteilchentheorien erfaßt werden kann. Dies sollte insbesondere für die *d*-Lochlebensdauern in den Edelmetallen gelten.

Der zugrundeliegende Streuprozess eines Elektrons oder Loches aus dem Zustand $\psi_i(\mathbf{r})$ nach $\psi_f(\mathbf{r})$ erfolgt durch die Anregung eines Elektrons aus dem Zustand $\psi'_i(\mathbf{r})$ nach $\psi'_f(\mathbf{r})$ unter Beachtung der Energieerhaltung $E_i + E'_i = E_f + E'_f$. Die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung der beteiligten Teilchen wird formal durch den Operator $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', E_i - E_f)$ beschrieben und kann störungstheoretisch behandelt werden. Äquivalent dazu ist die Behandlung im Rahmen der Vielteilchentheorie. In diesem Fall wird die Zerfallswahrscheinlichkeit τ^{-1} eines Teilchens der Energie E_i durch den Imaginärteil der Selbstenergie $\text{Im} \Sigma$ bestimmt [4] (atomare Einheiten: $e^2 = \hbar = m_e = 1$):

$$\tau^{-1} = -2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \text{Im} \Sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}', E_i) \psi_i(\mathbf{r}') , \quad (\text{B.2})$$

wobei $\psi_i(\mathbf{r})$ den bekannten Einteilchenzustand der Energie E_i repräsentiert.

Die zitierten nichtrelativistischen *ab-initio*-Rechnungen [5, 6, 7] gewinnen diese Wellenfunktionen und die zugehörige Bandstruktur durch Dichtefunktionalrechnungen, bei denen die Kohn-Sham-Gleichungen Austausch- und Korrelationseffekte in der *local-density approximation* berücksichtigen. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomrümpfen wird dabei durch nicht-lokale, normerhaltende Pseudopotentiale vermittelt. Mit Hilfe der so gewonnenen Blochfunktionen $\psi(\mathbf{r})$ kann die Abschirmung des Coulomb-Potentials $v(\mathbf{r})$, welches der zerfallende

Zustand $\psi_i(\mathbf{r})$ im Feld der anderen Elektronen „sieht“, berechnet werden. Die Suszeptibilität χ des wechselwirkenden Systems wird dabei durch eine Integralgleichung dargestellt, in welche allein die bekannten dielektrischen Eigenschaften χ^0 des nicht-wechselwirkenden Systems eingehen.

$$\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E) = \chi^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E) + \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \chi^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1, E) v(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2) \chi(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}', E) \quad (\text{B.3})$$

Die Berechnung der Selbstenergie $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$ in Gleichung (B.2) erfolgt in der sogenannten *GW approximation*, bei der die Reihenentwicklung von Σ nach der ersten Ordnung abgebrochen und die exakte Greensfunktion \mathcal{G} durch die Greensfunktion des nicht-wechselwirkenden Systems

$$\mathcal{G}^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E) = \sum_{E_f=\text{konst.}} \frac{\psi_f(\mathbf{r})\psi_f^*(\mathbf{r}')}{E-E_f} \quad (\text{B.4})$$

ersetzt wird. Dann gilt [4]

$$\Sigma(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int dE' \mathcal{G}^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E-E') W(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E') . \quad (\text{B.5})$$

Dabei gibt $W(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E)$ die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung $v(\mathbf{r})$ an:

$$W(\mathbf{r}-\mathbf{r}', E) = v(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 v(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) \chi(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2, E) v(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}') , \quad (\text{B.6})$$

wie sie mit der in Gleichung (B.3) abgeleiteten Suszeptibilität berechnet werden kann. Zusammen mit Gleichung (B.5) ist der Imaginärteil der Selbstenergie bekannt, und man erhält durch Einsetzen in Gleichung (B.2):

$$\tau^{-1} = -2 \sum_{|E-E_f| \leq |E-E_F|} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_f^*(\mathbf{r}') \text{Im} W(\mathbf{r}-\mathbf{r}', |E-E_f|) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_f(\mathbf{r}) . \quad (\text{B.7})$$

Abbildung B.1 zeigt die so berechneten Lebensdauern $\tau(E-E_F)$ von Löchern und Elektronen in Kupfer, nach einer Mittelung über alle Bänder und die gesamte Brillouinzone. Obwohl die Dichtefunktionalrechnungen eine bei zu kleinen Bindungsenergien $|E-E_F|$ liegende *d*-Bandoberkante ($E-E_F = -1.5$ eV statt -2.0 eV) liefern, kann aus den Ergebnissen folgendes gelernt werden:

- Die Lebensdauern der Elektronen und Löcher sind bei allen betrachteten Energien länger als im *free-electron-model* (Gleichung (B.1) mit $r_s = 2.67$). Vermutlich tragen die *d*-Elektronen wesentlich zur Abschirmung der angelegten Zustände bei.

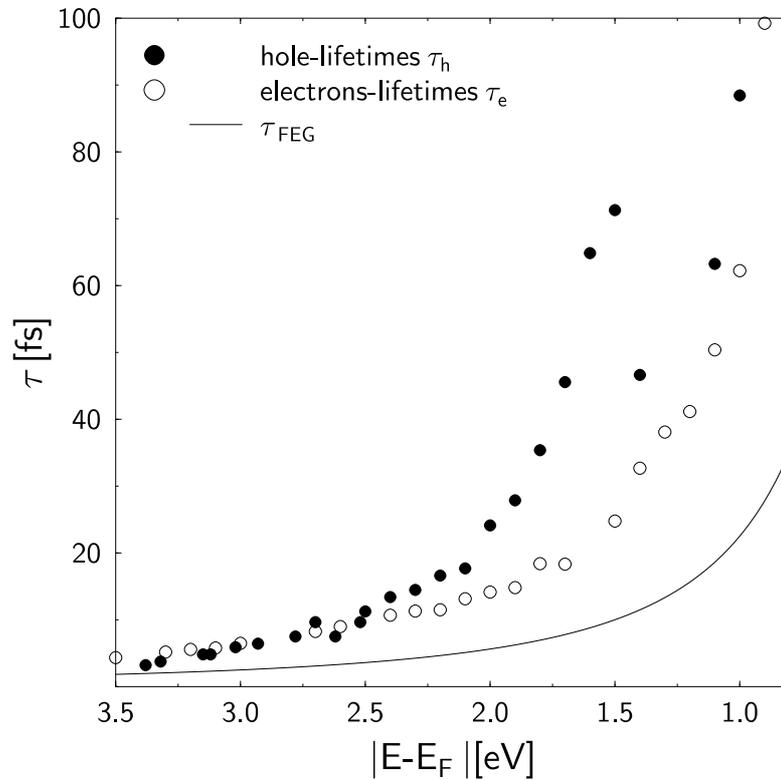


Abbildung B.1: Elektron- und Lochlebensdauern in Kupfer [7]: Ein Vergleich der berechneten Lebensdauern belegt: $\tau_h > \tau_e > \tau_{\text{FEG}}$. Insbesondere die d -Löcher zeigen eine längere Lebensdauer als die angeregten Elektronen mit der entsprechenden Energie $|E - E_F|$.

- Die Lebensdauern der Elektronen folgen dem funktionellen Zusammenhang $\tau_e \propto (E - E_F)^{-2}$, der durch den Phasenraum der Zerfallsprozesses zu erwarten ist.
- Die Lochlebensdauern weichen insbesondere nahe der d -Bandoberkante signifikant von den Lebensdauern der „heißen Elektronen“ ab ($\tau_e(1.5 \text{ eV}) = 24 \text{ fs}$ gegenüber $\tau_h(1.5 \text{ eV}) = 71 \text{ fs}$). Dies deutet auf die „entkoppelte“ Zerfalldynamik der d -Löcher von den sp -Elektronen hin und steht in erfreulicher Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden in dieser Arbeit.

C Veröffentlichungen mit Beteiligung des Autors

- R. Matzdorf, A. Gerlach, R. Hennig, G. Lauff and A. Goldmann. A spectrometer arrangement for high-resolution angle-resolved UV-photo-emission using linear-polarized laboratory photon sources, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phen.* **94**, 279 (1998)
- A. Gerlach, R. Matzdorf and A. Goldmann. Experimental analysis of valence-band photoemission intensities for Cu(111) and Cu(100), *Phys. Rev. B* **58**, 10969 (1998)
- R. Matzdorf, A. Gerlach, A. Goldmann, M. Fluchtmann, J. Braun. Momentum matrix elements for angle resolved UV-photoemission from Cu(111): comparison of experimental data and results from one-step-calculations, *Surface Science* **421**, 167 (1999)
- R. Matzdorf, A. Gerlach, F. Theilmann, G. Meister and A. Goldmann. New lifetime estimates for *d*-band holes at noble metal surfaces, *Appl. Phys. B* **68**, 393 (1999)
- A. Gerlach, G. Meister, and A. Goldmann. High-resolution photoemission study of the \bar{Y} -surface state on Ag(110), *Surface Science* **443**, 221 (1999)
- C. Schwab, G. Meister, J. Woll, A. Gerlach and A. Goldmann. Experimental intensity analysis of second-harmonic-generation at the Cu(110) surface, *Surface Science* **457**, 273 (2000)
- P. Straube, F. Pforte, T. Michalke, K. Berge, A. Gerlach, and A. Goldmann. Photoemission study of the surface state at \bar{Y} on Cu(110): bandstructure, electron dynamics and relevance for surface optical properties, *Phys. Rev. B* **61**, 14072 (2000)
- T. Michalke, A. Gerlach, K. Berge, R. Matzdorf and A. Goldmann. Interference of direct transitions and surface emission in ARPES studied by changing the light incidence angle, *Phys. Rev. B* **62**, 10544 (2000)

- F. Pforte, T. Michalke, A. Gerlach, R. Matzdorf and A. Goldmann. Strong contributions from surface electromagnetic fields to angle-resolved photoemission intensities of copper, *Phys. Rev. B* **63** 115405 (2001)
- F. Pforte, A. Gerlach, R. Matzdorf, A. Goldmann, J. Braun and S. Postnikov. Wave-vector dependent symmetry analysis of a photoemission matrix element: the quasi-1D model system Cu(110)(2×1)O, *Phys. Rev. B* **63** 165405 (2001)
- A. Gerlach, F. Pforte, D. Liese, T. Michalke, G. Meister, A. Goldmann, Nanoscale surface optical constants of copper determined by angle-resolved photoemission, *Surface Science*, submitted
- A. Gerlach, K. Berge, A. Goldmann, I. Campillo, A. Rubio, J.M. Pitarke and P.M. Echenique. Lifetimes of *d*-holes at Cu surfaces: Theory and experiment, *Phys. Rev. B*, **64** 085423 (2001)
- A. Gerlach, K. Berge, A. Goldmann, C. Janowitz, R. Müller. High-resolution photoemission study of long-lived *d*-holes in Ag, *Surface Science*, submitted

Wesentliche Teile dieser Dissertation wurden bereits in den beiden letztgenannten Veröffentlichungen verwendet.

D Verwendete Akronyme

ARUPS	Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
ECR	Electron Cyclotron Resonance
EDC	Electron Distribution Curve
fcc	face centered cubic
FEG	Free-Electron-Gas
FWHM	Full Width at Half Maximum
HWHM	Half Width at Half Maximum
ITR-TPPE	Interferometric Time-Resolved Two-Photon Photoemission
LEED	Low Energy Electron Diffraction
MCP	Multi Channel Plate
MCF	Multiple Counting Factor
SHG	Second Harmonic Generation
SPALEED	Spot Profile Analysis LEED
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TR-TPPE	Time Resolved Two Photon Photoemission
UHV	Ultra High Vacuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
VUV	Vacuum Ultraviolet (light)
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

E Lebenslauf

Name: Alexander Gerlach
Familienstand: ledig
Wohnort: Steinweg 21a
34314 Espenau

1970 Geburt in Kassel

Schulausbildung

1977–1981 Besuch der Grundschule in Espenau
1981–1987 Besuch der Freiherr-vom-Stein
Gesamtschule in Immenhausen
1987–1990 Besuch der Jacob-Grimm-Schule in Kassel
(Oberstufen-Gymnasium)
1990 Abitur

Studium

1990–1993 Chemiestudium an der TU Clausthal
1993–1997 Physikstudium an der der Universität Gh Kassel
1994 Vordiplom in Physik
1997 Diplom in Physik
Titel der Diplomarbeit: „Experimentelle Analyse von
Übergangsmatrixelementen in winkelaufgelösten
Photoelektronenspektren am Beispiel von Kupfer“
1998 Auszeichnung mit dem Studienförderpreis
der Heraeus-Stiftung

Promotion

seit 1998 wissenschaftlicher Angestellter der
Universität Gh Kassel im Fachbereich Physik

Literaturverzeichnis

- [1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing (1976)
- [2] W. A. Harrison. *Solid State Theory*. Dover Publications (1979)
- [3] D. Pines and P. Nozières. *The Theory of Quantum Liquids*. Benjamin (1969)
- [4] P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, and A. Rubio. Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals. In H. Petek and A. F. Heinz, editors, *Chemical Physics: Special issue on Electron Dynamics in Metals*, volume 251 (2000)
- [5] I. Campillo, V. M. Silkin, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, A. Rubio, and P. M. Echenique. First-principles calculations of hot-electron lifetimes in metals. *Phys. Rev. B* **61**, 13484 (2000)
- [6] I. Campillo, J. M. Pitarke, A. Rubio, and P. M. Echenique. The role of occupied *d*-states in the relaxation of hot electrons in Au. *Phys. Rev. B* **62**, 1500 (2000)
- [7] I. Campillo, A. Rubio, J. M. Pitarke, A. Goldmann, and P. M. Echenique. Hole dynamics in noble metals. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3241 (2000)
- [8] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, and D. E. Eastman. Experimental energy band dispersion and lifetimes for valence and conduction bands of copper using angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B* **19**, 4952 (1979)
- [9] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications*, volume 82 of *Springer Series in Solid State Science*. Springer (1995)
- [10] R. Courths and S. Hüfner. Photoemission experiments on copper. *Phys. Rep.* **112**(2), 53 (1984)

- [11] R. Courths, H. Wern, U. Hau, V. Bachelier, and S. Hüfner. Band structure of Cu, Ag, and Au: location of direct transitions on the Λ line using angle-resolved photoelectron spectroscopy. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 1559 (1984)
- [12] J. J. Paggel, T. Miller, and T. C. Chiang. Quasiparticle lifetime in macroscopically uniform Ag/Fe(100) quantum wells. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5632 (1998)
- [13] R. Matzdorf. Quasi-particle lifetimes on noble metal surfaces studied by ARPES and STM. In H. Petek and A. F. Heinz, editors, *Chemical Physics: Special issue on Electron Dynamics in Metals*, volume 251. Elsevier (2000)
- [14] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurement of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B* **62**, 1631 (2000)
- [15] S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek. Hot-electron dynamics at Cu(100), Cu(110), Cu(111) surfaces: Comparison of experiment with Fermi-liquid theory. *Phys. Rev. B* **55**, 10869 (1997)
- [16] J. Cao, Y. Gao, R. J. D. Miller, H. E. Elsayed-Ali, and D. A. Mantell. Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics on Cu(100). *Phys. Rev. B* **56**, 1099 (1997)
- [17] H. Petek, H. Nagano, and S. Ogawa. Hole decoherence of d-bands in copper. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 832 (1999)
- [18] T. Fauster, C. Reuß, I. L. Shumay, and M. Weinelt. Femtosecond two-photon photoemission studies of image potential states. In H. Petek and A. F. Heinz, editors, *Chemical Physics: Special issue on Electron Dynamics in Metals*, volume 251. Elsevier (2000)
- [19] B. Feuerbach, B. Fitton, and R. F. Willis, editors. *Photoemission and Electronic Properties of Surfaces*. Wiley (1978)
- [20] P. J. Feibelman. Surface electromagnetic fields. *Progr. Surf. Sci.* **12**, 287 (1982)
- [21] E. D. Hansen, T. Miller, and T. Chiang. Surface photoemission in Ag(100). *Phys. Rev. B* **55**, 1871 (1996)
- [22] T. Miller, W. McMahon, and T. C. Chiang. Interference between bulk and surface photoemission transitions in Ag(111). *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1167 (1996)

- [23] T. Michalke. *Oberflächenoptik in der winkelaufgelsten Photoemission: Analyse von Matrixelementen und effektiven optischen Konstanten an Cu(110) und Cu(111)*. Diplomarbeit, Universität Gh Kassel (1999)
- [24] T. Michalke, A. Gerlach, K. Berge, R. Matzdorf, and A. Goldmann. Interference of direct transitions and surface emission in ARPES studied by changing the light incidence angle. *Phys. Rev. B* **62**, 10544 (2000)
- [25] S. D. Kevan, editor. *Angle-resolved photoemission*, volume 74 of *Studies of Surface Science and Catalysis*. Elsevier (1992)
- [26] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, and S. L. Hubert. Many-body effects in angle-resolved photoemission: quasiparticle energy and lifetime of a Mo(110) surface state. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2085 (1999)
- [27] N. V. Smith, P. Thiry, and Y. Petroff. Photoemission linewidths and quasiparticle lifetimes. *Phys. Rev. B* **47**, 15476 (1993)
- [28] E. D. Hansen, T. Miller, and T. C. Chiang. Observation of photoemission line width narrower than the inverse lifetime. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1766 (1998)
- [29] H. Eckardt, L. Fritsche, and J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of noble metals. *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 97 (1984)
- [30] R. Matzdorf. Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy – Some case studies on noble metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 153 (1998)
- [31] K. Berge. *Linienbreiten bei winkelaufgelster Photoemission: Experimente an Cu(100) und Cu(110)*. Diplomarbeit, Universität Gh Kassel (1999)
- [32] V. P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E. V. Chulkov, and P. M. Echenique. Lifetimes of quasiparticle excitations in 4d transition metals: Scattering theory and LMTO RPA GW approaches. *Phys. Rev. B* (2001)
- [33] A. Goldmann, W. Altmann, and V. Dose. Experimental widths of exited electron states in metals. *Solid State Comm.* **79**, 511 (1991)
- [34] H. Petek, H. Nagano, M. J. Weida, and S. Ogawa. The role of Auger decay in hot electron excitation in copper. In H. Petek and A. F. Heinz, editors, *Chemical Physics: Special issue on Electron Dynamics in Metals*, volume 251. Elsevier (2000)

- [35] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf. Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects. *Phys. Rev. B* **57**, 12812 (1998)
- [36] S. G. Davison and M. Stešlicka. *Basic Theory of Surface States*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials. Oxford University Press (1992)
- [37] N. Memmel. Monitoring and modifying properties of metal surfaces by electronic surface states. *Surf. Sci. Rep.* **32**, 91 (1998)
- [38] J. Kliewer, R. Berndt, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, P. M. Echenique, and S. Crampin. Dimensionality effects in the lifetime of surface states. *Science* **288**, 1399 (2000)
- [39] J. Li, W.-D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, and S. Crampin. Surface-state lifetime measured by scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4464 (1998)
- [40] M. Hengsberger, R. Fresard, D. Purdie, P. Segovia, and Y. Baer. Electron-phonon coupling in photoemission spectra. *Phys. Rev. B* **60**, 10796 (1999)
- [41] M. Hengsberger, D. Purdie, P. Segovia, M. Garnier, and Y. Baer. Photoemission study of a strongly coupled electron-phonon system. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 592 (1999)
- [42] G. Grimvall. *The Electron-Phonon Interaction in Metals*. North-Holland (1981)
- [43] B. A. McDougall, T. Balasubramanian, and E. Jensen. Phonon contributions to quasiparticle lifetimes in Cu by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B* **51**, 13891 (1995)
- [44] P. Straube, F. Pforte, T. Michalke, K. Berge, A. Gerlach, and A. Goldmann. Photoemission study of the surface state at Y on Cu(110): bandstructure, electron dynamics and relevance for surface optical properties. *Phys. Rev. B* **61**, 14072 (2000)
- [45] F. Theilmann. *Experimentelle Untersuchung zum Einfluß von Oberflächenmodifikationen auf höchstauflöste Photoemission*. Dissertation, Universität Gh Kassel (1998)
- [46] Gammatdata Website (www.gammatdata.se)

- [47] N. Martensson, P. Baltzer, P. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, and B. Wannberg. A very high resolution electron spectrometer. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **70**, 117 (1994)
- [48] U. Gelius, B. Wannberg, and P. Baltzer. A new ESCA instrument with improved surface sensitivity, fast imaging properties and excellent energy resolution. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **52**, 747 (1990)
- [49] S. D. Kevan. Design of a high resolution angle-resolving electron energy analyzer. *Review. Sci. Instr.* **54**, 1441 (1983)
- [50] P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundquist, and B. Wannberg. Resolution and signal-to-background enhancement in gas-phase electron spectroscopy. *Review. Sci. Instr.* **64**, 2179 (1993)
- [51] D. Purdie, M. Hengsberger, M. Garnier, and Y. Baer. An outlook for high-resolution UV photoelectron spectroscopy of solid at low temperatures. *Surf. Sci.* **407**, 671 (1998)
- [52] D. Briggs and M. P. Seah, editors. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, volume 1. Wiley (1990)
- [53] A. Gerlach, G. Meister, and A. Goldmann. High-resolution photoemission study of the Y-surface state on Ag(110). *Surf. Sci.* **443**, 221 (1999)
- [54] Jobin-Yvon Website (www.jyhoriba.com)
- [55] M. Bürgener, W. Holzapfel, G. Meister, and A. Goldmann. Oxygen-driven rearrangement of Ag and Au monolayers on W(110) studied by photoemission spectroscopies. *Surf. Sci.* (2001). submitted
- [56] W. Holzapfel. *Photoemissionuntersuchung zur dissoziativen Chemisorption von Sauerstoff auf W(110)*. Diplomarbeit, Universität Gh Kassel (2000)
- [57] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press (1998)
- [58] F. Pforte. *Impulsmatrixelemente bei winkelaugelster Photoemission: Experimente an Cu(110) und Cu(110)(2×1)O*. Diplomarbeit, Universität Gh Kassel (1999)
- [59] F. Pforte, A. Gerlach, R. Matzdorf, A. Goldmann, J. Braun, and S. Postnikov. Wave-vector dependent symmetry analysis of a photoemission matrix element: The quasi-1D model system Cu(110)(2×1)O. *Phys. Rev. B* **63**, 16405 (2001)

- [60] R. Paniago. *Höchstaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Edelmetalloberflächen: Einfluß der Proben temperatur und physisorbierter Edelgase*. Dissertation, Universität Gh Kassel (1995)
- [61] E. Dietz. technical report TB 62/84. Technical report, BESSY (1984)
- [62] T. Plake. *Aufbau und Inbetriebnahme des Photoemissionsexperiments HIRE-PES: Charakterisierung und erste Untersuchungen an $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ -Hochtemperatursupraleitern*. Diplomarbeit, Humboldt Universität Berlin (1999)
- [63] C. Janowitz, R. Müller, T. Plake, T. Böcker, and R. Manzke. New high-resolution photoemission station for synchrotron radiation at BESSY. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phen.* **105**, 43 (1999)
- [64] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, and J. F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), Eden Prairie (1979)
- [65] R. Courths, S. Hüfner, and H. Scholz. High-resolution normal emission UV-photoelectron spectra and band structure of Cu **35**, 107 (1979)
- [66] E. Dietz and F. J. Himpsel. Photoemission via Bloch states and evanescent band gap states for Cu(110). *Solid State Comm.* **30**, 235 (1979)
- [67] R. Matzdorf, R. Paniago, G. Meister, and A. Goldmann. Upper limits for inverse lifetimes in copper. *Solid State Comm.* **92**, 839 (1994)
- [68] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, A. R. Williams, and D. E. Eastman. Temperature dependence of bulk and surface energy bands in copper using angle resolved photoemission. *Phys. Rev. B* **19**, 2844 (1979)
- [69] A. Goldmann, H. G. Zimmer, R. Courths, and H. Saalfeld. Band-mapping of Ag along the Σ /S-line. *Solid State Comm.* **57**, 523 (1986)
- [70] J. J. Paggel, T. Miller, and T. C. Chiang. Temperature dependent complex bandstructure and electron-phonon coupling in Ag. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1415 (1999)
- [71] P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer. Many-body processes in x-ray photoemission line shapes from Li, Na, Mg, Al metals. *Phys. Rev. B* **16**, 4256 (1977)

- [72] P. H. Citrin and D. R. Hamann. Phonon broadening of x-ray photoemission line shapes in solids and its independence of hole state lifetimes. *Phys. Rev. B* **15**, 2923 (1977)
- [73] G. K. Wertheim. Shape of core-level photoemission spectra. *Phys. Rev. B* **25**, 1987 (1982)
- [74] M. Cardona and L. Ley. *Photoemission in Solids*, volume 1 of *Topics Appl. Phys.*. Springer (1978)
- [75] D. A. Luh, J. J. Paggel, and T. C. Chiang. *d*-Band quantum well states. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3410 (2000)
- [76] P. W. Hawkes. *Principles of Electron Optics*, volume 1. Academic Press (1989)
- [77] D. W. O. Heddle. *Electrostatic Lens Systems*. Adam Hilger Books on atomic and Molecular Physics. Adam Hilger Verlag (1991)
- [78] W. Press, B. Flannery, S. Teukolsky, and W. Vetterling. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press (1986)

Danksagung

Diese Dissertation entstand in der Arbeitsgruppe Experimentalphysik II an der Universität Kassel.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Goldmann für die intensive Betreuung und die Bereitstellung der apparativen Möglichkeiten. Er war stets ansprechbar und trug durch zahlreiche Anregungen zu dieser Arbeit bei.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Experimentalphysik II danke ich für die gute Zusammenarbeit. Die freundschaftliche Atmosphäre und das gegenseitige Interesse an der Arbeit erleichterten die Überwindung mancher Hürden.

K. Berge, Th. Michalke, R. Müller und C. Janowitz haben durch persönlichen Einsatz während der „BESSY-Expedition“ wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

R. Hennig, G. Lauff und den Werkstätten der Universität Kassel danke ich insbesondere für ihre kompetente Hilfe bei allen technischen Problemen.

R. Matzdorf, G. Meister, E. Tchulkov und J. M. Pitarke verdanke ich manche Einsicht in die Theorie.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Espenau, den 16. Mai 2001