

# Photoemission und Doppelphotoemission an Metallen und Oxiden mittels Erzeugung hoher Harmonischer

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Andreas Trützscher  
geb. am 18.05.1987 in Halle (Saale), Deutschland

Gutachter:

1. Prof. Dr. W. Widdra (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
2. Prof. Dr. J. Kirschner (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
3. Prof. Dr. W. Werner (Technische Universität Wien)

Eröffnung des Promotionsverfahrens: 05.04.2017

Tag der öffentlichen Verteidigung: 08.11.2017

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie</b>	<b>4</b>
2.1	Erzeugung hoher Harmonischer (HHG) . . . . .	4
2.2	Photoelektronenspektroskopie . . . . .	7
2.3	Doppelphotoemissionsspektroskopie . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen zur Photoelektronenspektroskopie</b>	<b>13</b>
3.1	Hoher Harmonische Lichtquelle . . . . .	13
3.1.1	Rückgewinnungssystem . . . . .	16
3.2	Flugzeit-basierte Photoelektronenspektroskopie . . . . .	18
3.2.1	Aufbau des Doppelphotoemissionsexperiment . . . . .	19
3.2.2	Elektronik zur Datenaufnahme . . . . .	21
3.2.3	Software zur Datenaufnahme und -verarbeitung . . . . .	23
3.2.4	Experimentelle Limitierung . . . . .	29
3.3	Probenpräparation . . . . .	31
3.3.1	Ag(001) und Cu(111) . . . . .	31
3.3.2	NiO und CoO Schichten auf Ag(001) . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Erzeugung hoher Harmonischer bei MHz Repetitionsrate</b>	<b>32</b>
4.1	Photonenenergiespektren . . . . .	32
4.2	Strahlprofil und Pulslänge . . . . .	40
4.3	Abhängigkeit von Parametern der Erzeugung . . . . .	42
4.4	Proof-of-principle Photoemissionsexperimente . . . . .	44
4.4.1	Volumenbandstruktur von Ag(001) . . . . .	44
4.4.2	10 s-Photoemissionsexperiment an Ag(001) . . . . .	45
4.4.3	Oberflächenzustand von Cu(111) . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Doppelphotoemission an Metallen und Oxid-Schichten</b>	<b>51</b>
5.1	Doppel- zu Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt $T$ . . . . .	51
5.1.1	Photonenenergieabhängigkeit von $T$ . . . . .	55
5.1.2	Materialabhängigkeit von $T$ . . . . .	61
5.2	Untergrundkorrektur in Doppelphotoemission . . . . .	63

5.3	Doppelphotoemission an Ag(001) und Cu(111) . . . . .	70
5.3.1	Energieverteilung . . . . .	70
5.3.1.1	Klassifizierung bzgl. der Summenenergie . . . . .	71
5.3.1.2	Klassifizierung bzgl. der Differenzenergie . . . . .	77
5.3.1.3	Zusammenfassung . . . . .	83
5.3.2	Impulsverteilung . . . . .	84
5.3.2.1	Atomare DPE-Auswahlregel . . . . .	84
5.3.2.2	DPE an Ag(001) . . . . .	86
5.3.2.3	Vergleich und Zusammenfassung von Ag(001) und Cu(111) . . . . .	98
5.4	Doppelphotoemission an NiO- und CoO-Schichten . . . . .	100
5.4.1	Energieverteilung . . . . .	100
5.4.1.1	Beitrag durch Augerelektronen . . . . .	102
5.4.1.2	Klassifizierung bzgl. der Summenenergie . . . . .	106
5.4.1.3	Klassifizierung bzgl. der Differenzenergie . . . . .	112
5.4.1.4	Zusammenfassung . . . . .	115
5.4.2	Winkelverteilung . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>121</b>
A.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	121
A.1.1	Proben- und Spektrometerkoordinatensystem . . . . .	121
A.2	Doppelphotoemission an Ag(001) und Cu(111) . . . . .	122
A.2.1	Differenzenergieabhängigkeit der Winkelverteilung . . . . .	122
A.3	Doppelphotoemission an NiO- und CoO-Schichten . . . . .	122
A.3.1	Anisotropieanteil in Winkelverteilung . . . . .	122
A.3.2	Parametrisierung der Winkelverteilung . . . . .	122

# 1. Einleitung

Jeder Festkörper besteht aus einer Vielzahl an Atomen, die jeweils aus einem Kern und den sie umgebenden Elektronen aufgebaut sind [1]. Der direkte Zusammenhang zwischen den mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften wird am Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit anschaulich klar. Der in einem Leiter makroskopisch messbare elektrische Strom entspricht der Anzahl an bewegten Elektronen pro Zeit [2]. Je stärker Streuprozesse die Elektronenbewegung beeinflussen, desto höher ist der elektrische Widerstand des Leiters. Demnach sind aus der mikroskopischen Bewegung der Elektronen direkte Rückschlüsse auf makroskopische Materialgrößen möglich. Im Bewusstsein, dass das elektronische System Elektronendichten von  $10^{22} \text{ m}^{-3}$  aufweist [1], wobei die einzelnen Elektronen untereinander und mit der Umgebung wechselwirken [3], wird augenblicklich die Herausforderung in der modernen Festkörperphysik deutlich [4–6].

Auf der Basis dieser Komplexität wird das Konzept des Quasiteilchens eingeführt [7]. Die wechselwirkenden Elektronen im Festkörper werden durch voneinander unabhängige Quasiteilchen in einem effektiven Potential ersetzt [7–9]. Durch das Zusammenfassen der Wechselwirkung in einem effektiven Potential ändern sich im Konzept des Quasiteilchens die elementaren Teilcheneigenschaften [7]. Als Folge weist das Quasiteilchen des Elektrons im Festkörper eine von der Elementarmasse abweichende effektive Masse auf [10], anhand der Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Festkörpers möglich sind [10]. Der Erfolg dieser effektiven Ein-Teilchen-Näherung ist jedoch limitiert auf den Grenzfall schwach miteinander wechselwirkender Elektronensysteme [10, 11]. Gewinnen die Viel-Teilchen-Eigenschaften wie in stark korrelierten Elektronensystem an Bedeutung, so schlägt das Konzept des Quasiteilchens fehl [5, 6, 12]. In solchen Materialien ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die über die Ladung in Form klassischer elektrostatischer Kräfte (Coulomb-Wechselwirkung) [13] und über den Spin in Form des quantenmechanischen Pauli-Prinzips (Austausch-Wechselwirkung) [3] erfolgt, von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis von Viel-Teilchen-Phänomenen wie dem Ferromagnetismus oder der Supraleitung [3, 12, 14, 15].

Neben neuen theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist in der modernen Festkörperphysik ein direkter experimenteller Zugang nötig [17–24]. Einerseits um Übereinstimmungen bzw. Unterschiede theoretischer Modelle zur Natur aufzudecken und andererseits um neue theoretische Konzepte zu motivieren. Eine Möglichkeit stellt die auf dem photoelektrischen Effekt [25] basierende Photoelek-

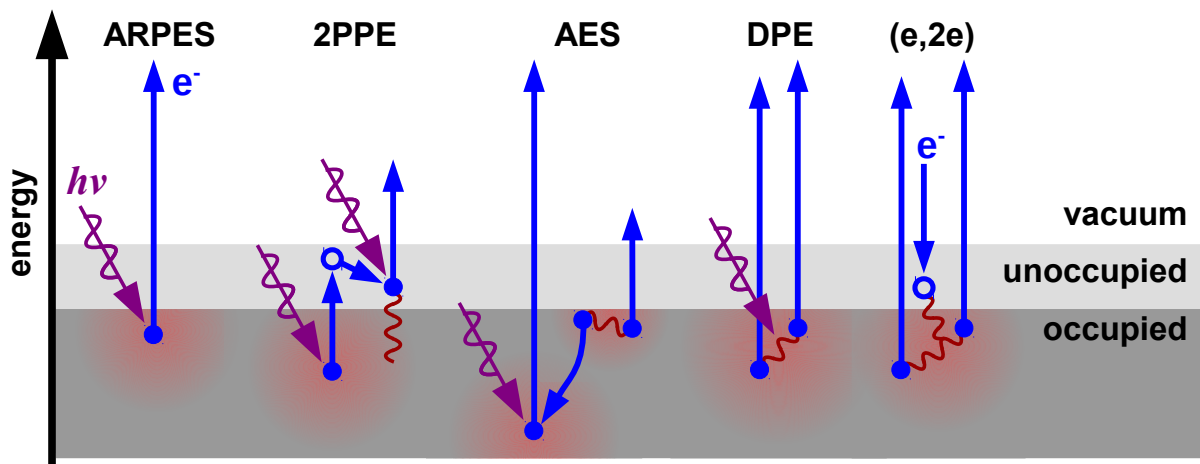


Abbildung 1.1: Übersicht verschiedener Elektronenspektroskopiemethoden: winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES) [16] und Zweiphotonen-Photoelektronenspektroskopie (2PPE) [17], Augerelektronenspektroskopie (AES) [10] und Elektronenpaaremission infolge der Anregung durch ein Photon (Doppelphotoemissionsspektroskopie, DPE) [18] oder ein Elektron ( $e,2e$ ) [19]. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit der Umgebung ist symbolisch gekennzeichnet (rote Fläche bzw. Wellenlinie).

tronenspektroskopie dar, in der infolge der Anregung durch ein Photon das emittierte Photoelektron spektroskopiert wird (ARPES [16] bzw. 2PPE [17], Abb.1.1). Mittels Photoelektronenspektroskopie wird jedoch der Prozess der Photoemission auf ein effektives Ein-Teilchen-Konzept abgebildet [16], sodass der Einfluss der Elektron-Elektron-Wechselwirkung meist nur indirekt über die Abweichung vom erwarteten theoretischen Verhalten zugänglich ist [20, 26].

Ein direkteren Zugang bietet die Augerelektronenspektroskopie (AES) [10, 24, 27, 28]. in Abb.1.1 bzw. die inverse AES ('Appearance-Potential Spectroscopy', APS) [29]. Infolge der Emission eines Photoelektrons durch ein einfallendes Photon kommt es beim Auffüllen des Photolochs zur Emission eines materialspezifischen Augerelektrons [10]. Die Emissionswahrscheinlichkeit des Augerelektrons ist direkt von der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung abhängig [10, 30, 31], sodass mithilfe der AES an Rumpfniveaus eine effektive Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung experimentell zugänglich ist [24]. Im Hinblick auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Valenzband wird ein analoges Vorgehen durch die Ausbildung elektronischer Bänder erschwert [24, 32].

Für ein Verständnis der Viel-Teilchen-Effekte ist jedoch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Valenzband von hauptsächlicher Bedeutung [3, 6, 12, 14, 15, 33]. Über die AES hinaus ist ein direkterer experimenteller Zugang zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung vorstellbar, in dem zur Analyse der Viel-Teilchen-Eigenschaften die Viel-Teilchen-Antwort des elektronischen Systems auf die Anregung durch ein einzelnes Photon untersucht wird. Einen solchen Zugang bietet die Doppelphotoemissionsspektroskopie. Dabei werden infolge der Anregung eines Elektronenpaares durch ein Photon (Doppelphotoemission, DPE, Abb.1.1) die beiden emittierten Elektronen detektiert. Für die Emission des Elektronen-

paares ist die Elektron-Elektron-Wechselwirkung von fundamentaler Bedeutung [34, 35], da ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Prozess der DPE nicht möglich ist [34, 35] und darüber hinaus die Wahrscheinlichkeit der DPE proportional zur Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist [36]. Mittels DPE sind demnach verschieden stark korrelierte Elektronensysteme voneinander unterscheidbar [36, 37].

In der Atom- und Molekülphysik wird die DPE zur Entwicklung theoretischer Modelle der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Atomen und Molekülen anhand experimenteller Ergebnisse genutzt [38–43]. Durch die komplexere elektronische Struktur eines Festkörpers existieren weniger Arbeiten der DPE an Festkörper gegenüber denen an Atomen und Molekülen. Experimentell weist die DPE an Festkörpern dabei eine hohe Oberflächensensitivität auf [44, 45]. Die DPE bzw. die Auger-Photoelektronen-Koinzidenzspektroskopie an Festkörpern wurde einerseits zur Analyse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung an Rumpfniveaus genutzt [46–52]. Andererseits wurde mittels DPE auch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Valenzband untersucht [18, 35, 46, 53–59]. Eines der wesentlichen Resultate der DPE an Festkörpern stellt der experimentelle Zugang zum Austauschkorrelationsloch dar [56–58], dass die reduzierte Elektronendichte um ein Referenzelektron infolge der Coulomb- und Austausch-Wechselwirkung beschreibt.

Neben der DPE existieren zur Analyse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Valenzband zwei alternative Methoden. Diese basieren einerseits auf der Anregung eines Elektronenpaares durch ein einfallendes Elektron ((e,2e) [19, 60–62], Abb.1.1) oder auf der Abregung eines metastabilen angeregten Atoms (metastabile Abregungsspektroskopie, MD) [63–66]. Zusätzlich dazu ist mittels (p,ep), in der infolge des Einfalls eines Positrons ein Elektron-Positron-Paar emittiert wird, ein tieferes Verständnis der Austausch-Wechselwirkung möglich [67, 68].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist hochaufgelöste DPE-Spektroskopie an Festkörpern im Labor durchzuführen und aus der Verteilung der Elektronenpaare in Energie und Impuls Rückschlüsse auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu ziehen. Dabei wird die DPE-Spektroskopie gewählt, da diese gegenüber (e,2e) und MD eine bessere experimentelle Auflösung bietet. Als Grundlage der DPE wurde in der vorliegenden Arbeit eine VUV-Lichtquelle aufgebaut und weiterentwickelt [69, 70]. Das Prinzip basiert auf der nichtlinearen Konversion von Laserpulsen über den Prozess der Erzeugung hoher Harmonischer ('high-order harmonic generation', [71–74]) (Kap.2). In Kombination mit der Flugzeitspektroskopie entsteht ein neuartiger experimenteller Aufbau zur Photoemission im Labor (Kap.3) [69, 70, 75]. Neben der Weiterentwicklung und Charakterisierung wird die Leistungsfähigkeit des Aufbaus demonstriert (Kap.4). Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit wird die energie- und impulsaufgelöste Verteilung der mittels DPE erzeugten Elektronenpaare von der Oberfläche diskutiert (Kap.5). In diesem Zusammenhang werden die Resultate eines im Rahmen der effektiven Ein-Teilchen-Näherung beschreibbaren Systems (Ag(001) bzw. Cu(111) [11, 20]) mit dem Paradebeispiel eines stark korrelierten Elektronensystems (NiO(001) bzw. CoO(001) [76–78]) verglichen.

# 2. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

In diesem Kapitel wird in Abs.2.1 das Prinzip der Erzeugung hoher Harmonischer als Grundlage der Lichtquelle zur Photoelektronenspektroskopie präsentiert. Anschließend werden in Abs.2.2 die Grundlagen der Photoelektronen- und in Abs.2.3 die der Doppelphotoemissionsspektroskopie diskutiert.

## 2.1 Erzeugung hoher Harmonischer (HHG)

Bei der Wechselwirkung von Materie mit einem starken elektromagnetischen Feld kann es zu einer Vielzahl an nichtlinearen Effekten kommen [79], wenn die elektrische Feldstärke eine vergleichbare Größe wie die des inneratomaren Potentials aufweist ( $\approx 50 \text{ V/\AA}$ , Intensität  $\approx 3,3 \cdot 10^{16} \text{ W/cm}^2$ ) [71, 79, 80]. Insgesamt ist das resultierende Potential somit durch die Überlagerung des atomaren Coulomb- und des zeitabhängigen Potentials durch das oszillierende elektromagnetische Feld gegeben [80]. Die damit einhergehende Ionisation eines Elektrons entspricht entweder der Anregung mithilfe mehrerer Photonen ('Multiple Photon Ionization', MPI) [71] oder dem Tunnelprozess durch die Coulomb-Barriere ins Kontinuum infolge der Verkipfung des atomaren Potentials ('Tunnel Ionization', TI, Abb.2.1(a)) [80]. Zur Unterscheidung, welcher Mechanismus den Ionisationsprozess dominiert, kann der Keldysh Parameter  $\gamma$  mit

$$\gamma = \frac{\Delta T_T}{\Delta T} = \sqrt{\frac{I_P}{2U_P}} \quad (2.1)$$

verwendet werden [71, 81]. Dieser kann anhand des Verhältnisses der Tunnelionisationszeit  $\Delta T_T$  zur zeitlichen Periode  $\Delta T$  des oszillierenden elektromagnetischen Feldes ( $\Delta T = 3,4 \text{ fs}$  bei einer Wellenlänge  $\lambda = 1 \mu\text{m}$ ) berechnet werden. Alternativ ist  $\gamma$  gegeben durch die Wurzel des Verhältnisses aus Ionisationspotential des jeweiligen Atoms  $I_P$  zur mittleren kinetischen Energie  $U_P$  ('ponderomotive energy'), die durch das oszillierende elektromagnetische Feld auf das Elektron übertragen wird. Dabei gilt klassisch nach Ref.[73]

$$U_P = \frac{e^2}{2m_e \epsilon_0 c^3} I \lambda^2 . \quad (2.2)$$



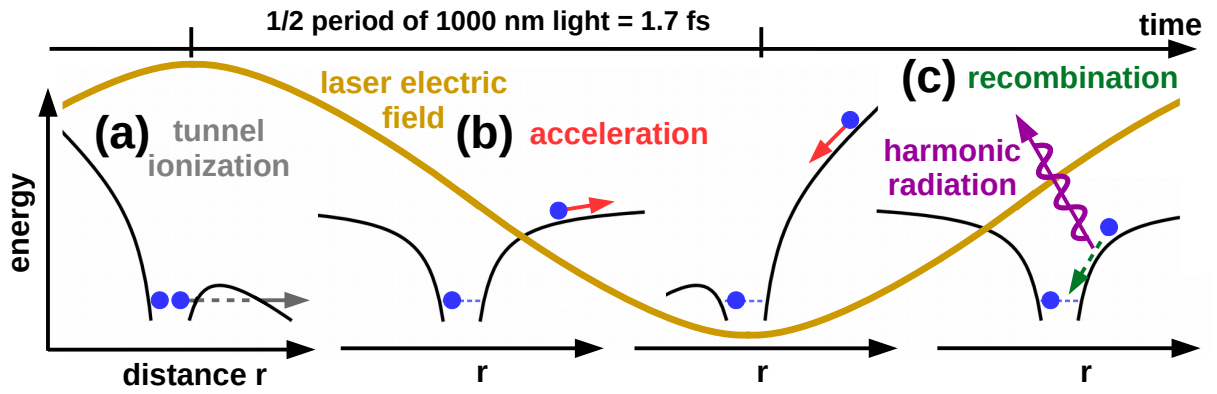


Abbildung 2.1: Beschreibung der Erzeugung hoher Harmonischer durch ein oszillierendes elektrisches Feld (gelb) aus Ref.[72]. (a) Tunnelionisation des im Atom gebundenen Elektrons ins Kontinuum. (b) Beschleunigung des Elektrons im oszillierenden elektrischen Feld. (c) Rekombination des Elektrons mit dem ionisierten Atom unter Erzeugung der Hohen Harmonischen.

Die Größen  $e$ ,  $m_e$ ,  $c$  und  $\epsilon_0$  bezeichnen die Elementarladung bzw. die Masse eines Elektrons, die Vakuumlichtgeschwindigkeit und die elektrische Feldkonstante, während  $I$  und  $\lambda$  die Intensität bzw. die Wellenlänge des elektromagnetischen Feldes angeben.

Oszilliert das elektromagnetische Feld in kürzeren zeitlichen Abständen als der Tunnelprozess andauert, so ändert sich die Coulomb-Barriere zu schnell und die Ionisation erfolgt durch MPI ( $\gamma > 1$ ) [71]. Im umgekehrten Fall kommt es zur TI ( $\gamma < 1$ ), da das elektromagnetische Feld zu langsam ist, weshalb das Elektron durch die Coulomb-Barriere ins Kontinuum tunneln kann [80]. Im Grenzfall für  $\gamma \ll 1$  wird die Coulomb-Barriere vollständig unterdrückt ('Above-barrier Ionization') [71].

Die Erzeugung der Hohen Harmonischen (HH) des elektromagnetischen Ausgangsfeldes als Folge der Ionisation ist in Abb.2.1 dargestellt ('high-order harmonic generation', HHG) [71–74]. Der erste Schritt entspricht der TI (Abb.2.1(a)), dabei bestimmt das Ionisationspotential des Atoms  $I_P$  die Höhe der Tunnelbarriere [80]. Die anschließende Bewegung des freien Elektrons wird näherungsweise anhand der klassischen Beschleunigung eines geladenen Teilchens im elektromagnetischen Feld beschrieben [80] (Abb.2.1(b)). Im Kontinuum wird das Elektron erst vom Atom weg und nach der Drehung des elektrischen Feldes zum Atom hin beschleunigt. Die zeitlich gemittelte kinetische Energie ist durch  $U_P$  aus Gl.2.2 gegeben [73]. Die quantenmechanische Beschreibung des Elektrons entspricht dem Volkov-Zustand [81–83].

Auf dem Rückweg zum Atom kommt es aufgrund der Interferenz des quantenmechanischen Zustands des freien Elektrons im Kontinuum und des am Atom zurückbleibenden gebundenen Zustands zu einer orts- und zeitabhängigen oszillierenden Elektronendichte [74, 80], infolgedessen ein orts- und zeitabhängiger oszillierender elektrischer Dipol als Quelle der HH entsteht [74, 84] (Abb.2.1(c)).

Im Rahmen der Beschreibung aus Abb.2.1 werden die HH während jeder halben Oszillationsperiode ( $\lambda/2$ ) des mit der optischen Frequenz  $\nu = c/\lambda$  oszillierenden elektromagnetischen Ausgangsfeldes erzeugt. Aufgrund der Inversionssymmetrie im Erzeugungsmedium

interferieren die geradzahigen Anteile  $2n\nu$  ( $n$  ist ganzzahlig) destruktiv miteinander [73]. Das resultierende HHG-Spektrum besteht demnach aus den ungeradzahigen Vielfachen  $(2n + 1)\nu$  mit einem Abstand von  $2\nu$  zueinander [73]. Die maximale Photonenenergie ist nach Ref.[85] durch

$$h\nu_{max} = 3,17U_P + I_P \quad (2.3)$$

gegeben.

Nach Ref.[74, 86, 87] ist die Intensität  $I_q$  der mit  $q\nu$  oszillierenden  $q$ -ten HH durch

$$I_q \propto \left| \int_{V_m} d\vec{r} P_q(\vec{r}, t) \exp(i \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}) \right| \quad (2.4)$$

gegeben. Damit entspricht die Gesamtintensität einer HH der Summe der zu unterschiedlichen Zeiten an den verschiedenen Atomen im Erzeugungsmedium mit dem Volumen  $V_m$  erzeugten HH [88]. In Gl.2.4 bezeichnet  $P_q(\vec{r}, t)$  die durch das elektromagnetische Feld induzierte Polarisation im Medium als Quelle der  $q$ -ten HH [86, 88]. Anhand des Wellenvektorunterschieds  $\Delta\vec{k}$  der einzelnen Beiträge der an verschiedenen Atomen erzeugten HH ist die Kohärenzlänge  $l_c$  der HH durch

$$|\Delta\vec{k}| = \pi l_c^{-1} \quad (2.5)$$

gegeben [88, 89]. Demzufolge tragen effektiv nur die erzeugten HH innerhalb  $l_c$  zu einer kohärenten Überlagerung bei [89]. Insgesamt setzt sich nach Ref.[88]  $\Delta\vec{k}$  aus folgenden Beiträgen zusammen

$$\Delta\vec{k} = \underbrace{\overbrace{\Delta\vec{k}_a}^{\text{atomare Phase}}}_{\leq 0} + \underbrace{\overbrace{\Delta\vec{k}_n + \Delta\vec{k}_i}^{\text{Dispersion im Medium}}}_{\substack{>0 \\ <0}} + \underbrace{\overbrace{\Delta\vec{k}_g}^{\text{Gouy' Phase}}}_{<0} . \quad (2.6)$$

Der erste Term  $\Delta\vec{k}_a$  beschreibt den Phasenunterschied zwischen den Elektronen, die zu unterschiedlichen Zeiten ionisiert werden bzw. mit dem Atom rekombinieren, und ist entlang der Ausbreitungsrichtung des elektromagnetischen Feldes ( $x$ -Richtung) durch

$$\Delta\vec{k}_a = -\alpha_q \frac{\partial I}{\partial x} \quad (2.7)$$

gegeben [88, 90]. Dabei beschreibt  $\alpha_q$  in Abhängigkeit des Zeitpunkts  $t_{TI}$  der TI den theoretischen Unterschied zwischen Elektronen mit langer ( $t_{TI} < 0,3 \Delta T$ , 'long trajectory' [91]) bzw. kurzer Aufenthaltszeit ( $t_{TI} > 0,3 \Delta T$ , 'short trajectory' [91]) im Kontinuum [73]. Um die für den HHG-Prozess notwendige Intensität zu erreichen, wird der Ausgangslaser fokussiert [88, 92]. Damit ist  $\Delta\vec{k}_a$  aufgrund der Intensitätsabhängigkeit in Gl.2.7 sowohl von der Positionierung des Erzeugungsmediums relativ zum Fokus ( $< 0$  vor dem Fokus ( $x < 0$ ) und  $> 0$  hinter dem Fokus ( $x > 0$ )) als auch von der Aufenthaltszeit der Elektronen im Kontinuum abhängig [73, 88, 90, 91, 93].

Zusätzlich dazu wird der Unterschied in der Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen dem zur Erzeugung verwendeten elektromagnetischen Feld und den erzeugten HH in dem zweiten und dritten Beitrag in Gl.2.6 berücksichtigt [73, 94]. Diese aus der optischen Dispersion im *neutralen* und *ionisierten* Medium resultierenden Phasenunterschiede werden mit  $\Delta\vec{k}_n$  und  $\Delta\vec{k}_i$  bezeichnet [88]. Dabei ist der Beitrag von  $\Delta\vec{k}_n$  zum gesamten Wellenvektorunterschied  $\Delta\vec{k}$  positiv ( $> 0$ ) und der von  $\Delta\vec{k}_i$  negativ ( $< 0$ ) [88].

Der letzte Beitrag  $\Delta\vec{k}_g$  aus Gl.2.6 ergibt sich aus der geometrischen Phase ('Gouy Phase') [73, 88, 91]. In der klassischen Optik entspricht dies dem Phasenunterschied  $\pi$  eines Strahls vor ( $x \ll 0$ ) und hinter dem Fokus ( $x \gg 0$ ) [95].

Im Idealfall kohärenter Phasen Anpassung  $\Delta\vec{k} = 0$  ( $l_c = \infty$ ) kompensieren sich die unterschiedlichen Beiträge in Gl.2.6. Um auch bei erhöhter Repetitionsrate des Ausgangslasers die notwendige Intensität für den HHG-Prozess zu erreichen, wird als Grundlage der in dieser Arbeit entwickelten HHG-Lichtquelle der Ausgangslaser durch eine Linse mit kurzer Brennweite fokussiert ('Tight Focusing Geometry') [88, 92, 96]. Um den daraus resultierenden negativen geometrischen Anteil  $\Delta\vec{k}_g$  zu kompensieren, wird einerseits das Erzeugungsmedium hinter dem Fokus positioniert ( $\Delta\vec{k}_a > 0$ ) und andererseits der Anteil infolge der optischen Dispersion im neutralen Medium ( $\Delta\vec{k}_n > 0$ ) durch die Erhöhung der Gasdichte vergrößert [88, 92]. Da darüber hinaus durch die erhöhte Gasdichte auch die Zahl der am Erzeugungsprozess beteiligten Atome steigt [88, 92], führt diese Methode zu einer effizienten Erzeugung der HH [88, 96] und dient als Basis der in dieser Arbeit entwickelten HHG-Lichtquelle [69, 70, 92].

## 2.2 Photoelektronenspektroskopie

In der Photoemission wird ein Elektron aus dem Festkörper durch den Einfall elektromagnetischer Strahlung mit der Energie  $h\nu$  emittiert [25]. Die diesem Prozess zugrundeliegende Wechselwirkung von Materie mit dem elektromagnetischen Feld ist unter Berücksichtigung der Dipolnäherung durch

$$\hat{\Delta} = -\frac{e}{2m_e c} (\vec{A} \cdot \hat{p}) \quad (2.8)$$

gegeben [16]. Dabei entspricht  $\vec{A}$  dem elektromagnetischen Vektorpotential und  $\hat{p}$  dem Impulsoperator [16]. Infolgedessen ist nach Ref.[16] die Photoemissionsintensität in den Endzustand  $\langle f |$  mit der Energie  $E_f$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}_{\parallel,f}$  parallel zur Oberfläche durch

$$I(E_f, \vec{k}_{\parallel,f}) \propto \sum_i A(E_i, \vec{k}_i) \cdot w_{i,f} \quad (2.9)$$

gegeben. Die Summation erfolgt über alle möglichen Anfangszustände  $|i\rangle$ . Mit  $A(E, \vec{k})$  wird die Spektralfunktion bezeichnet. Da  $E_i$  kleiner als die maximale Energie  $E_F$  (Fermi-Energie) ist, entspricht diese der Wahrscheinlichkeit, ein Elektron mit der Energie  $E_i$  und

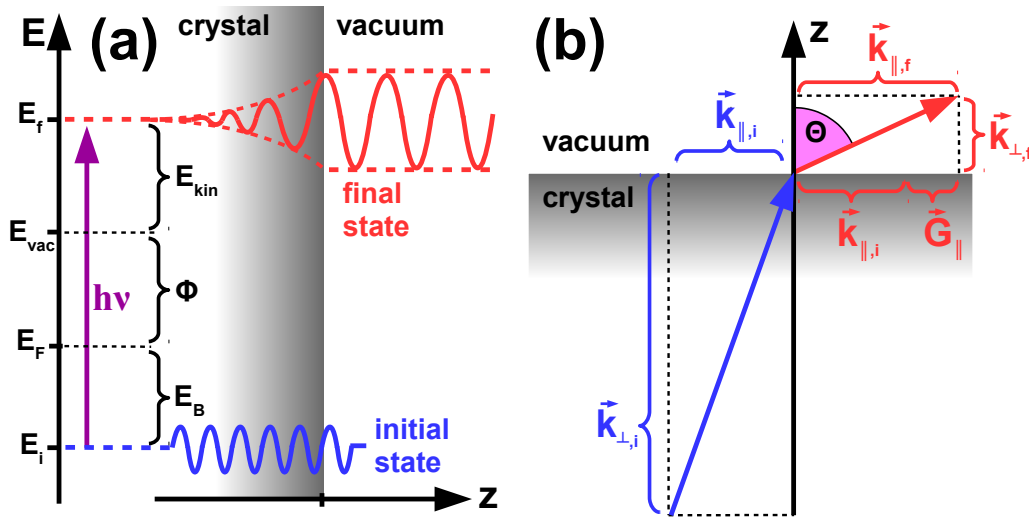


Abbildung 2.2: (a) Photoemissionsprozess aus Ref.[16]. Elektron im Anfangszustand im Kristall mit der Energie  $E_i$  wird unter der Wechselwirkung mit einem Photon in den Endzustand im Vakuum mit  $E_f$  angeregt. Bindungsenergie  $E_B$  und kinetische Energie  $E_{kin}$  sind relativ zur Fermi-Energie  $E_F$  bzw. zur Vakuumentenergie  $E_{vac}$  angegeben. Mit  $\Phi$  wird die Austrittsarbeit der Oberfläche bezeichnet. In der Ein-Schritt-Photoemissionstheorie entspricht der Ausgangszustand einer Bloch-Wellenfunktion und der Endzustand einer inversen LEED-Wellenfunktion [16, 97]. Die Dämpfung des Ausgangszustand in den Kristall resultiert aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen [97]. (b) Beziehung zwischen Kristallimpuls des Elektrons und dem Impuls des freien Elektrons im Vakuum nach Ref.[16]. Beim Übergang vom Kristall ins Vakuum ist die Komponente parallel zur Oberfläche  $\vec{k}_{\parallel,f} = \vec{k}_{\parallel,i} + \vec{G}_{\parallel}$  erhalten. Der Emissionswinkel  $\theta$  ist gekennzeichnet.

dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  aus einem  $N$ -Elektronensystem zu entfernen [16]. Darüber hinaus ist die Wahrscheinlichkeit  $w_{i,f}$  für den Übergang eines Elektrons aus dem Anfangszustand  $|i\rangle$  mit der Energie  $E_i$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}_{\parallel,i}$  parallel zur Oberfläche durch Wechselwirkung mit einem Photon mit der Energie  $h\nu$  in den Endzustand  $\langle f|$  mit  $E_f$  und  $\vec{k}_{\parallel,f}$  durch

$$w_{i,f} \propto \underbrace{|\langle f | \hat{\Delta} | i \rangle|^2}_{M_{i,f}} \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(\vec{k}_{\parallel,f} - \vec{k}_{\parallel,i} - \vec{G}_{\parallel}) \quad (2.10)$$

gegeben [16]. Dabei bezeichnet  $M_{i,f}$  das Übergangsmatrixelement [16]. Anhand Gl.2.10 ist zu erkennen, dass im Photoemissionsprozess die Energie und aufgrund der Translationsinvarianz des Kristallgitters parallel zur Oberfläche der Wellenvektor in der Oberfläche bis auf einen reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{\parallel}$  gemäß

$$\begin{aligned} E_f &= E_i + h\nu \\ \vec{k}_{\parallel,f} &= \vec{k}_{\parallel,i} + \vec{G}_{\parallel} \end{aligned} \quad (2.11)$$

erhalten sind [16] (Abb.2.2). Demgegenüber ändert sich im Photoemissionsprozess die Komponente senkrecht zur Oberfläche  $\vec{k}_{\perp}$ , da sich entlang dieser Richtung beim Übergang vom Festkörper ins Vakuum ( $E_f > \text{Vakuumentenergie } E_{vac}$ ) das Potential ändert [16]. Infolgedessen wird das emittierte Elektron an der Oberfläche gebrochen (Abb.2.2(b)) [16].

Anhand  $M_{if}$  aus Gl.2.10 ist die Verknüpfung der Symmetrien des Anfangs- und Endzustands mit der Polarisationsrichtung des elektromagnetischen Feldes vorgegeben (Auswahlregel) [16, 98, 99]. Die jeweilige kinetische Energie  $E_{kin}$  des Photoelektrons ist dabei anhand Abb.2.2(a) durch

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi \quad (2.12)$$

gegeben [16]. Die Bindungsenergie des Elektrons und die Austrittsarbeit der Oberfläche werden mit  $E_B$  bzw.  $\Phi$  bezeichnet. Dabei entspricht  $\Phi$  der Energie, die für den Übergang eines Elektrons bei  $E_B = E_F$  vom Festkörper ins Vakuum nötig ist. Im Messprozess ist zu beachten, dass sich die Austrittsarbeit der Probenoberfläche  $\Phi_P$  von der des Detektors  $\Phi_D$  unterscheidet. Da für die Probenoberfläche und den Detektor zwar  $E_F$  identisch ist, gilt dies aufgrund  $\Phi_D \neq \Phi_P$  nicht für  $E_{vac}$  [16]. Als Folge ist der gemessene Wert für  $E_{kin}$  auf  $\Phi_D$  bezogen. In Bezug auf die Probenoberfläche gilt aufgrund der Energieerhaltung im Photoemissionsprozess

$$h\nu + E(N) = E(N - 1) + \Phi + E_{kin} , \quad (2.13)$$

sodass  $E_B$  dem Energieunterschied  $E(N) - E(N - 1)$  zwischen dem Grundzustand mit  $N$  Elektronen und dem angeregten Zustand mit  $(N - 1)$  Elektronen entspricht (Energie des Ein-Loch-Endzustands, Gl.2.12) [16]. Anhand des Emissionswinkels  $\theta$  ist  $|\vec{k}_{||}|$  bzw.  $|\vec{k}_{\perp}|$  durch

$$\begin{aligned} |\vec{k}_{||}| &= \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \sin(\theta) \\ |\vec{k}_{\perp}| &= \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{E_{kin} \cos(\theta) + V_0} \end{aligned} \quad (2.14)$$

gegeben (Abb.2.2(b)) [16]. Dabei resultiert der zweite Beitrag für  $|\vec{k}_{\perp}|$  aus dem inneren Potential  $V_0$  im Festkörper, welches beim Übergang ins Vakuum verschwindet und als Summe der Austrittsarbeit  $\Phi$  und der Bindungsenergie  $E_0$  des Bandbodens abgeschätzt werden kann [16].

## 2.3 Doppelphotoemissionsspektroskopie

Neben der einfachen Photoemission kann es infolge der Wechselwirkung mit einem Photon zur Doppelphotoemission (DPE) kommen, d.h. der Anregung zweier Photoelektronen durch ein einziges Photon [42]. Nach Ref.[35, 100] ist im DPE-Prozess die Gl.2.10 weiter gültig, wenn  $|i\rangle$  und  $\langle f|$  Mehrteilchen-Zuständen entsprechen. Der Unterschied zur einfachen Photoemission besteht darin, dass das Elektronenpaar als ein Teil betrachtet wird, dessen Gesamtenergie  $E_{sum}$  und Gesamtwellenvektor parallel zur Oberfläche  $\vec{k}_{||,sum}$  im DPE-Prozess erhalten bleibt [35, 100]. Analog zu Gl.2.12 ist demnach die kinetische

Energie des Elektronenpaares durch

$$E_{sum,kin} = h\nu - E_{sum,B} - \Phi_{DPE} \quad (2.15)$$

gegeben. Mit  $\Phi_{DPE}$  wird dabei die nötige Austrittsarbeit für den Übergang eines Elektronenpaares vom Festkörper ins Vakuum bezeichnet. Dabei entspricht  $\Phi_{DPE}$  nicht zwingend  $2\Phi_{SPE}$  mit  $\Phi_{SPE}$  als Austrittsarbeit eines einzelnen Elektrons aus Gl.2.12. Aufgrund einer zu Gl.2.13 ähnlichen Formulierung der Energieerhaltung

$$h\nu + E(N) = E(N-2) + \Phi_{DPE} + E_{sum,kin} \quad (2.16)$$

entspricht im DPE-Prozess die Bindungsenergie eines Elektronenpaares  $E_{sum,B}$  dem Energieunterschied  $E(N) - E(N-2)$  zwischen dem Grundzustand mit  $N$  Elektronen und dem angeregten Zustand mit  $(N-2)$  Elektronen. Somit kann mithilfe der DPE-Spektroskopie anhand  $E_{sum,kin}$  die Energie des Zwei-Loch-Endzustands ( $E_{sum,B}$ ) bestimmt werden. Für das jeweilige Elektronenpaar ist dabei  $E_{sum,kin}$  und  $\vec{k}_{||,sum}$  durch

$$\begin{aligned} E_{sum,kin} &= E_{kin,1} + E_{kin,2} \\ \vec{k}_{||,sum} &= \vec{k}_{||,1} + \vec{k}_{||,2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

als Summe der jeweiligen Energien  $E_{kin,1}$  bzw.  $E_{kin,2}$  und Wellenvektoren  $\vec{k}_{||,1}$  bzw.  $\vec{k}_{||,2}$  der einzelnen Elektronen gegeben [18, 35].

Die Stärke der DPE-Spektroskopie ist, dass die Emission eines Elektronenpaar durch ein einzelnes Photon nur möglich ist, wenn die Elektronen miteinander wechselwirken [35]. Dabei erfolgt die Wechselwirkung über die Ladung und den Spin der einzelnen Elektronen durch Coulomb- und Austauschwechselwirkung. Anhand Ref.[101] ist für das Wasserstoffmolekül der Energiebeitrag durch Coulomb-  $C_{AB}$  bzw. Austausch-Wechselwirkung  $A_{AB}$  angegeben

$$\begin{aligned} C_{AB} &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{|\phi_A(\vec{r}_1)|^2 |\phi_B(\vec{r}_1)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \\ A_{AB} &= \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\phi_A^*(\vec{r}_1) \phi_B^*(\vec{r}_2) \phi_A(\vec{r}_2) \phi_B(\vec{r}_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} . \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dabei bezeichnet  $\phi_L(\vec{r}_i)$  die Orts-Wellenfunktion des Grundzustand des  $i$ -ten Elektrons im Wasserstoffatom  $L$  am Ort  $\vec{r}_i$  [101]. Während  $C_{ab}$  der klassischen Coulomb-Abstoßung zweier Elektronen entspricht [101] ('Hartree-Term' [102]), resultiert  $A_{ab}$  aus dem quantenmechanischen Pauli-Prinzip für Elektronen [101].

Analog zur einfachen Photoemission ist auch im Fall der DPE die Gl.2.10 zur Berechnung des Übergangsmatrixelements  $M_{if}$  gültig [35]. Damit wird nachfolgend die Notwendigkeit eines korrelierten Elektronensystems als Basis für den DPE-Prozess an einem einfachen Beispiel anhand Ref.[34] veranschaulicht. Betrachtet wird ein System aus zwei nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen (Wasserstoffmolekül ohne Elektron-Elektron-

Wechselwirkung). Im Anfangszustand befinden sich beide Elektronen im Grundzustand und im Endzustand sind durch die Wechselwirkung mit dem Photon beide Elektronen in einem angeregten Zustand. Der Mehrteilchen-Anfangs- und Endzustand besteht aus dem Produkt aus Spin- und Orts-Wellenfunktion und ist insgesamt für Elektronen antisymmetrisch [101]. Demzufolge kann die Spin-Wellenfunktion entweder symmetrisch bzw. antisymmetrisch sein und die Orts-Wellenfunktion muss dementsprechend die entgegengesetzte Symmetrie aufweisen [101]. Bei der Wechselwirkung mit dem Photon wird im Folgenden nur die Orts-Wellenfunktion berücksichtigt [34]. Der angenommene Anfangs- $|i\rangle$  bzw. -Endzustand  $\langle f|$  der Orts-Wellenfunktion ist durch

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \frac{1}{2} \left( |\phi_A(\vec{r}_1)\rangle |\phi_B(\vec{r}_2)\rangle \pm |\phi_A(\vec{r}_2)\rangle |\phi_B(\vec{r}_1)\rangle \right) \\ \langle f| &= \frac{1}{2} \left( \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_1)| \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_2)| \pm \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_2)| \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_1)| \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

gegeben [101]. Dabei kennzeichnet  $+$  den antisymmetrischen und  $-$  den symmetrischen Fall [101]. Analog zu den Gl.2.18 wird die Orts-Wellenfunktion des  $i$ -ten Elektrons des Wasserstoffatoms  $L$  am Ort  $\vec{r}_i$  im Grundzustand mit  $|\phi_L(\vec{r}_i)\rangle$  und im angeregten Zustand mit  $|\bar{\phi}_L(\vec{r}_i)\rangle$  bezeichnet [34, 101]. Aufgrund der festgelegten Orthogonalität beider Zustände gilt

$$\langle \bar{\phi}_N(\vec{r}_i) | \phi_M(\vec{r}_j) \rangle = 0 . \quad (2.20)$$

Da die Elektronen als nicht korreliert angenommen werden, wechselwirkt das einfallende Photon jeweils nur mit einem der beiden Elektronen, sodass nach Ref.[34]  $\hat{\Delta}$  folgender Gleichung entspricht

$$\hat{\Delta} = \hat{\Delta}_1 + \hat{\Delta}_2 . \quad (2.21)$$

Ausgehend von dem vorgegebenem Anfangs- und Endzustand aus Gl.2.19 lässt sich das Übergangsmatrixelement  $M_{if}$  berechnen (Gl.2.10). Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das Photon nur mit dem Elektron am Ort  $\vec{r}_1$  wechselwirkt ( $\hat{\Delta} = \hat{\Delta}_1$ ), wobei  $M_{if}$  unabhängig von der Wahl des entsprechenden Elektrons ist. Als Resultat ergibt sich

$$\begin{aligned} M_{if} &= \frac{1}{4} \left( \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_1) | \hat{\Delta}_1 | \phi_A(\vec{r}_1) \rangle \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_2) | \phi_B(\vec{r}_2) \rangle + \right. \\ &\quad \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_1) | \hat{\Delta}_1 | \phi_B(\vec{r}_1) \rangle \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_2) | \phi_A(\vec{r}_2) \rangle \pm \\ &\quad \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_1) | \hat{\Delta}_1 | \phi_A(\vec{r}_1) \rangle \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_2) | \phi_B(\vec{r}_2) \rangle \pm \\ &\quad \left. \langle \bar{\phi}_B(\vec{r}_1) | \hat{\Delta}_1 | \phi_B(\vec{r}_1) \rangle \langle \bar{\phi}_A(\vec{r}_2) | \phi_A(\vec{r}_2) \rangle \right) . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ist  $M_{if} = 0$  (Gl.2.20) und demzufolge ist der DPE-Prozess im Fall nicht miteinander wechselwirkender Elektronen nicht möglich [34, 35].

Im entgegengesetzten Fall eines korrelierten Elektronensystems ist die DPE-Intensität  $I_{DPE}$  ähnlich wie in der einfachen Photoemission in Abhängigkeit des Anfangs- $|i\rangle$  und

Endzustands  $\langle f|$  durch

$$I_{DPE} \propto \left| \underbrace{\langle f | \hat{\Delta} | i \rangle}_{=M_{if}} \right|^2 = \langle f | \hat{\Delta} | i \rangle \langle i | \hat{\Delta}^* | f \rangle \quad (2.23)$$

gegeben [100, 103]. Die Wechselwirkung mit dem Photon im DPE-Prozess erfolgt analog zu Gl.2.8 in der Dipol-Näherung [35]. In modernen theoretischen Arbeiten wird zur Beschreibung des Anfangs- und Endzustands in der DPE der Formalismus der Greenschen Funktion verwendet [100, 103–105]. Der Endzustand wird jeweils durch die Wellenvektoren  $\vec{k}_{1,f}$  und  $\vec{k}_{2,f}$  der auslaufenden Elektronen im Vakuum und der Anfangszustand durch die Energie  $E_i$  und den Wellenvektor  $\vec{k}_i$  des Elektronenpaares im Festkörper charakterisiert [100, 103, 106]. In Abhängigkeit von Anfangs- und Endzustand gilt demnach nach Ref.[100, 103] für die DPE-Intensität aus Gl.2.23

$$I_{DPE}(E_i, \vec{k}_i, \vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f}) \propto \underbrace{\left\langle \vec{k}_{f,1}, \vec{k}_{f,2} \left| G_{ee}^R \right. \right\rangle}_{\text{Endzustandskorrelation}} \hat{\Delta} \underbrace{S_{hh}(E_i, \vec{k}_i)}_{\text{Anfangszustandskorrelation}} \hat{\Delta}^* \underbrace{G_{ee}^A \left| \vec{k}_{f,1}, \vec{k}_{f,2} \right\rangle}_{\text{Endzustandskorrelation}}. \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet  $G_{ee}^R$  und  $G_{ee}^A$  die retardierte bzw. avancierte Zwei-Teilchen-Greensche Funktion, durch die die Bewegung der beiden Elektronen von der Oberfläche zum Detektor sowie eine mögliche Endzustandskorrelation zwischen den auslaufenden Elektronen beschrieben wird [100, 103]. Demgegenüber bezeichnet  $S_{hh}(E_i, \vec{k}_i)$  die Zwei-Teilchen-Spektralfunktion, in der unter anderem die Anfangszustandskorrelation zwischen den Elektronen im Festkörper enthalten ist und die die Wahrscheinlichkeit für ein Elektronenpaar mit der Energie  $E_i$  und dem Impuls  $\vec{k}_i$  im Festkörper angibt [100, 103]. Anhand Gl.2.24 ist demnach eine Unterscheidung in Anfangs- und Endzustandskorrelation möglich, wobei der jeweilige Beitrag von den Wellenvektoren der Elektronen im Festkörper  $\vec{k}_{i,1}$  und  $\vec{k}_{i,2}$  bzw. im Vakuum  $\vec{k}_{f,1}$  und  $\vec{k}_{f,2}$  abhängig ist [103]. Sind die Beträge von  $\vec{k}_{f,1}$  und  $\vec{k}_{f,2}$  viel größer als die der Wellenvektoren der Elektronen im Festkörper, so ist aufgrund der resultierenden hohen kinetischen Energie der emittierten Elektronen die Dauer der Wechselwirkung im Endzustand klein [103]. Als Folge wäre die Endzustandskorrelation vernachlässigbar [103]. Im Gegensatz dazu ist dies im Fall niederenergetischer Photoelektronen nicht zwangsläufig der Fall [103].

Die Abhängigkeit der DPE-Intensität  $I_{DPE}$  von der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  wurde in Rahmen eines Ein-Band-Hubbard-Modells [3, 107] in Ref.[36] diskutiert. Da der Zwei-Teilchen-Ausgangszustand und demnach auch das DPE-Matrixelement  $M_{if}$  linear von  $U$  abhängig ist, steigt folglich  $I_{DPE}$ , als zum Betragsquadrat von  $M_{if}$  proportionale Größe, quadratisch mit  $U$  an und verschwindet im Grenzfall für  $U = 0$  [36]. Im Vergleich verschiedener Materialien ist damit anhand  $I_{DPE}$  eine Unterscheidung unterschiedlich stark-korrelierter Elektronensysteme möglich [36, 37]. Die Resultate des Ein-Band-Hubbard-Modells aus Ref.[36] werden in Abs.5.1.2 mit den experimentellen Ergebnissen der DPE verglichen.



# 3. Experimentelle Grundlagen zur Photoelektronenspektroskopie

Zunächst wird in Abs.3.1 die in Halle entwickelte HHG-Lichtquelle mit dem für den Betrieb wichtigen Gasrückgewinnungssystem präsentiert. In Abs.3.2 wird darüber hinaus der Aufbau zur Flugzeit-basierten DPE-Spektroskopie diskutiert.

## 3.1 Hoher Harmonische Lichtquelle

In Abb.3.1(a) ist der experimentelle Aufbau bis zur HHG-Kammer, in der die Erzeugung der Hohen Harmonischen (HH) stattfindet, dargestellt. Als Ausgangslaser wird ein kommerzielles Faserlasersystem [108] mit  $\lambda = 1040$  nm verwendet [69, 109–111]. Dieses liefert bei einer Repetitionsrate  $f_{rep}$  im MHz-Bereich eine maximale Pulsenergie  $E_P = 15 \mu\text{J}$  [69]. Die charakteristischen Größen dieses Lasersystems sind in Tab.3.1 zusammengefasst und das Wellenlängenspektrum und die Autokorrelation der Ausgangspulse sind in den Abb.3.1(b,c) dargestellt. Die Autokorrelation weist eine Halbwertsbreite (FWHM) von  $(450 \pm 10)$  fs. Unter der Annahme eines quadratischen Sekans Hyperbolicus  $\text{sech}^2(x)$  als Pulsform in der Intensität entspricht dies einer Pulslänge von  $\Delta = (292 \pm 7)$  fs der Intensität [112] bzw.  $(436 \pm 10)$  fs des elektrischen Feldes (jeweils FWHM).

Am Ausgang des IR-Lasers beträgt der Strahldurchmesser 0,8 mm (FWHM). Bis zur Erzeugung der HH wird der Strahl durch eine achromatische Linse (Brennweite  $f = 500$  mm [113]) auf einen Strahldurchmesser von 3,8 mm direkt an der HHG-Kammer vergrößert. Aufgrund der Ausgangsleistung von bis zu 15 W müssen dielektrische Spiegel [114, 115] zur Ablenkung des IR-Strahls verwendet werden. Dabei kann mithilfe der beiden Spiegel  $M_6$  und  $M_7$  [114] die Orientierung des Strahls in der HHG-Kammer experimentell eingestellt werden. Der Ausgangslaser ist parallel zum optischen Tisch linear polarisiert und anhand einer  $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte [116] ist die Polarisationsrichtung einstellbar. Der gesamte Lichtweg vom Ausgang des Lasers bis zur HHG-Kammer beträgt 3,2 m.

Der weitere Strahlengang ist in der Abb.3.2(a) dargestellt. Durch eine zweite achromatische Linse ( $f = 50$  mm [117]) wird der Strahl in der HHG-Kammer fokussiert ('Tight Focusing Geometry' [88, 92, 96]). Der Fokuspunkt befindet sich etwa 4 mm vor der ersten differentiellen Pumpstufe ( $\varnothing \approx 150 \mu\text{m}$ ). Im Fall der Fokussierung eines Gauß-förmigen Verlaufs der Intensität im Ort kann die Größe des durch Beugung limitierten Strahldurch-

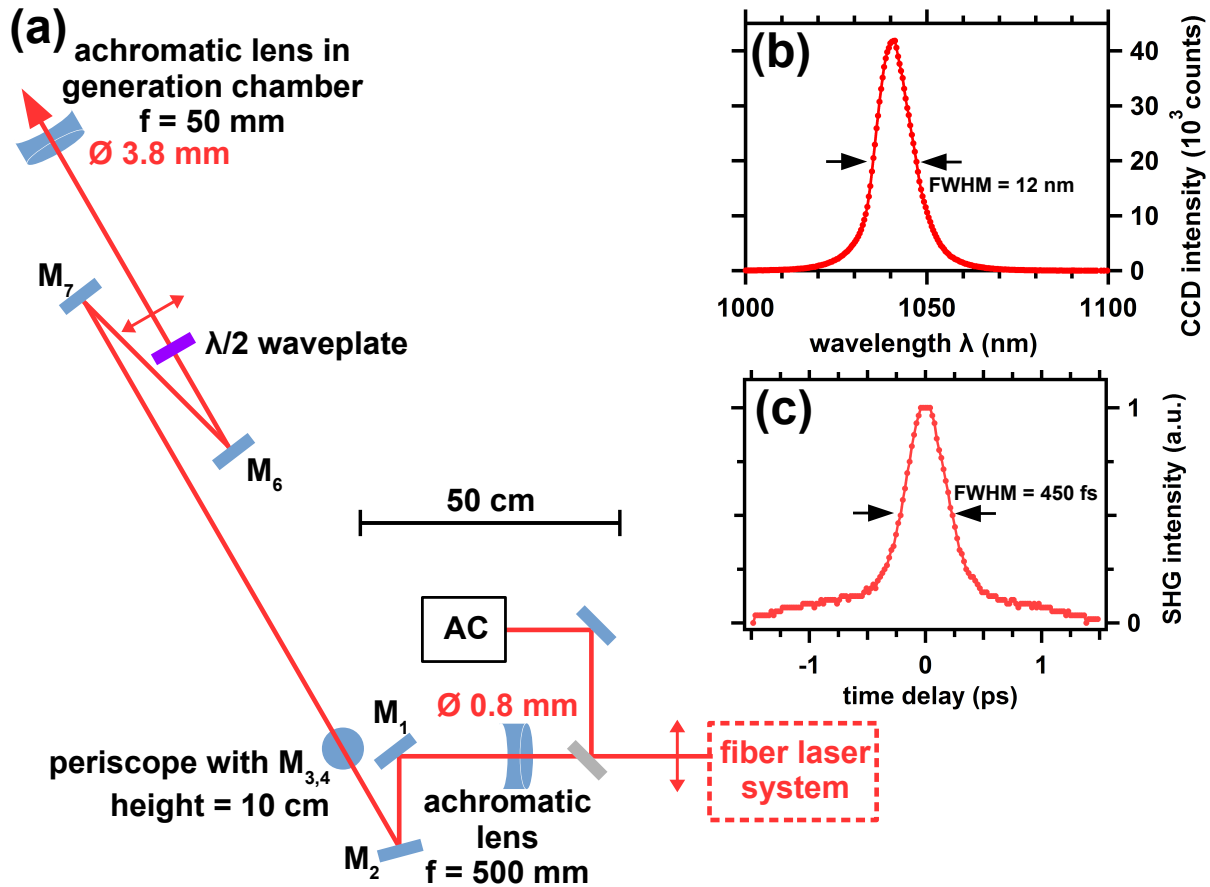


Abbildung 3.1: (a) Experimenteller Aufbau bis zum Eintritt in die Erzeugungskammer. Der Strahldurchmesser (FWHM) an den achromatischen Linsen ist jeweils angegeben. (b,c) Wellenlängenspektrum (b) und Autokorrelation (c) der Ausgangspulse des Faserlaser-Systems [108]. Die experimentelle Halbwertsbreite (FWHM) beträgt jeweils 12 nm bzw. 450 fs.

Größe	Bereich
maximale Pulsenergie $E_P$	$15 \mu\text{J}$
Repetitionsrate $f_{rep}$	0,2 bis 25 MHz
zentrale Wellenlänge $\lambda$	$(1041,0 \pm 0,5) \text{ nm}$
Bandbreite $\Delta\lambda$	$(12 \pm 1) \text{ nm}$
Intensitätspulslänge $\Delta t$	$(292 \pm 7) \text{ fs}$

Tabelle 3.1: Charakteristische Größen des als Ausgangslaser verwendeten Faserlaser-Systems [108].  $\Delta\lambda$  und  $\Delta t$  entsprechen FWHM.

messers im Fokuspunkt durch

$$d = \frac{4}{\pi} \lambda \frac{f}{D} \quad (3.1)$$

abgeschätzt werden [120]. Dabei bezeichnet  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Für eine Linse mit einer Brennweite von  $f = 50 \text{ mm}$  und einem Strahldurchmesser  $D = 3,8 \text{ mm}$  ergibt sich bei  $\lambda = 1041 \text{ nm}$  im Fokus  $d = 17 \mu\text{m}$ . Weiterführend kann mithilfe  $d$  sowie der zeitlichen Pulslänge  $\Delta t$  und der maximalen Pulsenergie  $E_P$  aus Tab.3.1 die maximale

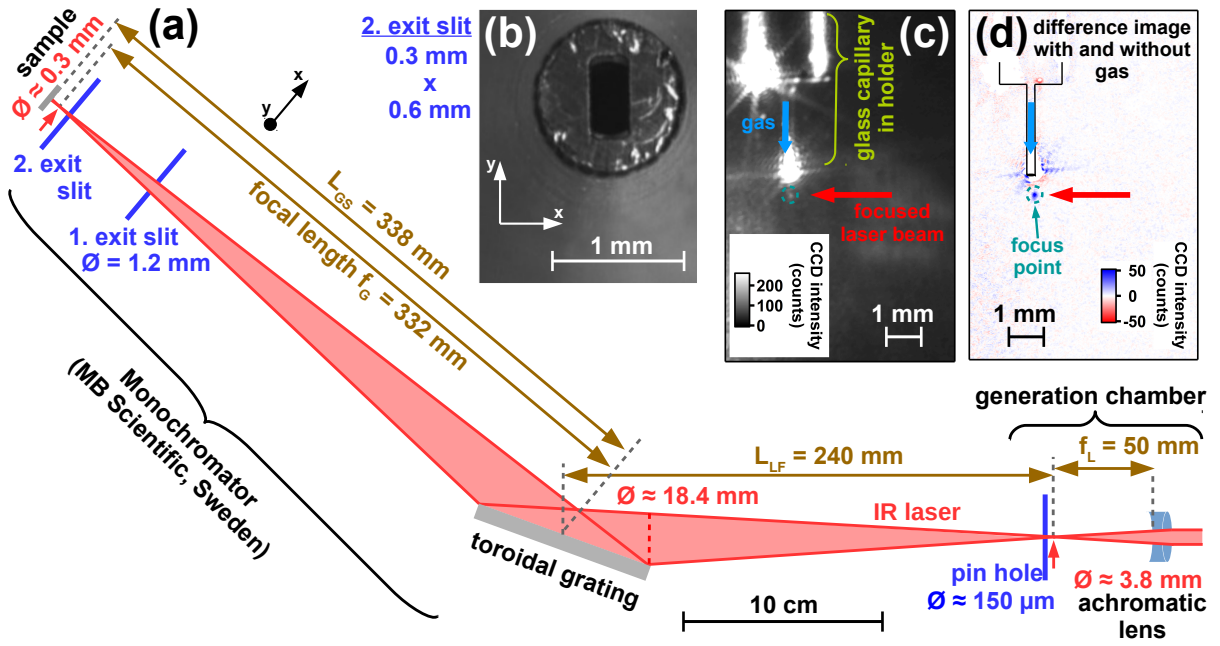


Abbildung 3.2: (a) Experimenteller Aufbau zur Erzeugung der HH. Das Laserlicht des Faserlasersystems wird durch eine achromatische Linse [117] fokussiert. In der Nähe des Fokuspunkts kommt es im Erzeugungsmittel zum Prozess der HHG (Abs.2.1). Durch ein toroidales Gitter werden die HH gebeugt (Gl.3.3) [118, 119]. Der abgeschätzte Strahldurchmesser (FWHM) des Ausgangslasers an der achromatischen Linse, dem toroidalen Gitter und der Probenoberfläche ist unter Vernachlässigung der differentiellen Pumpstufen zusätzlich zu deren Größe angegeben. (b) Bild des Austrittsspalts am Monochromatorausgang (c) Aufgrund der Ionisation des Erzeugungsmittels durch den Ausgangslaser sichtbarer Fokuspunkt. (d) Differenzbild mit (c) und ohne Erzeugungsmittel. Fokuspunkt ist entsprechend markiert (gestrichelt).

Intensität im Fokus durch die Gleichung

$$I = \frac{E_P}{\Delta t \cdot \pi d^2 / 4} \quad (3.2)$$

mit  $I = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  abgeschätzt werden. Das für die Erzeugung nötige Edelgas wird über eine Glaskapillare mit einer Öffnung von  $\varnothing \approx 20$  bzw.  $30 \mu\text{m}$  [121] bereitgestellt. Die im HHG-Prozess (Abs.2.1) entstehenden HH treffen anschließend auf das toroidale Gitter in der Monochromatorkammer [119]. Durch Drehung des Gitters relativ zur Richtung der einfallenden HH können die verschiedenen Photonenenergien  $h\nu$  aufgrund der unterschiedlichen Beugung am Gitter gemäß

$$m \frac{\lambda}{g} = \sin(\theta_d) - \sin(\theta_i) \quad (3.3)$$

mit

$$\theta_d + \theta_i = 140^\circ \quad (3.4)$$

ausgewählt werden [118]. Dabei bezeichnet  $\theta_i$  den Einfallswinkel und  $\theta_d$  den jeweiligen Beugungswinkel der  $m$ -ten Beugungsordnung von Licht mit der Wellenlänge  $\lambda$ . Die Gitter-

konstante  $g$  beträgt 833 nm [119]. Am Ausgang der Monochromatorkammer befindet sich eine weitere differentielle Pumpstufe ( $\varnothing = 1,2$  mm). Um darüber hinaus die HH besser voneinander zu trennen, wird zusätzlich etwa 5 mm vor dem Fokuspunkt des toroidalen Gitters ein Austrittsspalt der Größe  $0,3 \text{ mm} \times 0,6 \text{ mm}$  installiert (Abb.3.2(b)). Die ausgewählte HH kann anschließend für Experimente in der Photoemissionskammer genutzt werden.

Da der Strahldurchmesser der HH  $d_{HHG}$  um  $1/\sqrt{q}$  schmaler ist als der des Ausgangslasers  $d_{IR}$ , werden die HH weder durch die differentiellen Pumpstufen noch durch den Austrittsspalt beeinflusst. Zur späteren Abschätzung von  $d_{HHG}$  in Abs.4.2 wird unter Vernachlässigung der differentiellen Pumpstufen und des Austrittsspalts die Breite des zur Erzeugung verwendeten Lasers am Monochromatorgitter und auf der Probenoberfläche mit  $d_{IR} = 18,4$  mm bzw.  $0,3$  mm abgeschätzt (jeweils FWHM).

In Abb.3.3(a,b) ist die reale Erzeugungskammer abgebildet [70]. Zur Positionierung der Kapillaren wird ein selbst entwickeltes Dreibein verwendet (Abb.3.3(b)) [70]. Die anfängliche Grobjustage der optimalen HHG-Position erfolgt direkt anhand des durch die Ionisation der Edelgasatome sichtbaren Lage des Fokuspunkts (Abb.3.2(c,d)). Die anschließende Feinjustage wird anhand der in der Photoemissionskammer gemessenen Photoemissionsintensität durchgeführt. Die zur optimalen Einstellung des Photonенflusses nötige experimentelle Genauigkeit ist in der Größenordnung der Öffnung der Kapillaren.

### 3.1.1 Rückgewinnungssystem

Die Wahl des Erzeugungsmediums ist sowohl hinsichtlich des Photonenenergiebereichs als auch des absoluten Photonенflusses entscheidend [69, 88, 92, 122]. In dieser Arbeit wurden die Edelgase Ar und Xe zur Erzeugung der HH verwendet. Aufgrund der um den Faktor  $10^3$  höheren Kosten von Xe im Vergleich zu Ar [123] wurde ein Rückgewinnungssystem zur Wiederverwendung von Xe entwickelt [70]. Das komplette UHV-System ist in Abb.3.4 veranschaulicht. Es besteht aus der HHG- (GC), der Monochromator- (MC) und der Photoemissionskammer (PEC) mit Transferschleuse (LL). Der Teil des Rückgewinnungssystems ist in Abb.3.4 markiert (gestrichelt).

Das Erzeugungsmedium mit einem Druck von bis zu 7 bar gelangt über die Kapillare (CA) in die HHG-Kammer. Dadurch steigt der Druck in dieser von  $10^{-9}$  mbar auf maximal  $10^{-2}$  mbar an. Über die Turbomolekularpumpe (TP<sub>1</sub> [124]) und Scrollpumpe (SP<sub>1</sub> [125]) wird das Erzeugungsmedium aus der HHG-Kammer in einen Edelstahlbehälter gepumpt (B<sub>1</sub> mit Volumen =  $(19 \pm 1)$  l). Der Druck an dieser Stelle beträgt 0,5 bar. Anschließend wird das Erzeugungsmedium in regelmäßigen Zeitabständen von etwa 1,5 h für die Dauer von 5 min mithilfe eines Kompressors (C [126]) in ein Ausgleichsgefäß (B<sub>2</sub> [127]) auf den Ausgangsdruck von 7 bar komprimiert. Von dort aus kann das Edelgas für die Erzeugung der HH wiederverwendet werden.

Um das gesamte Rückgewinnungssystem vor der ersten Inbetriebnahme zu Evakuieren ist

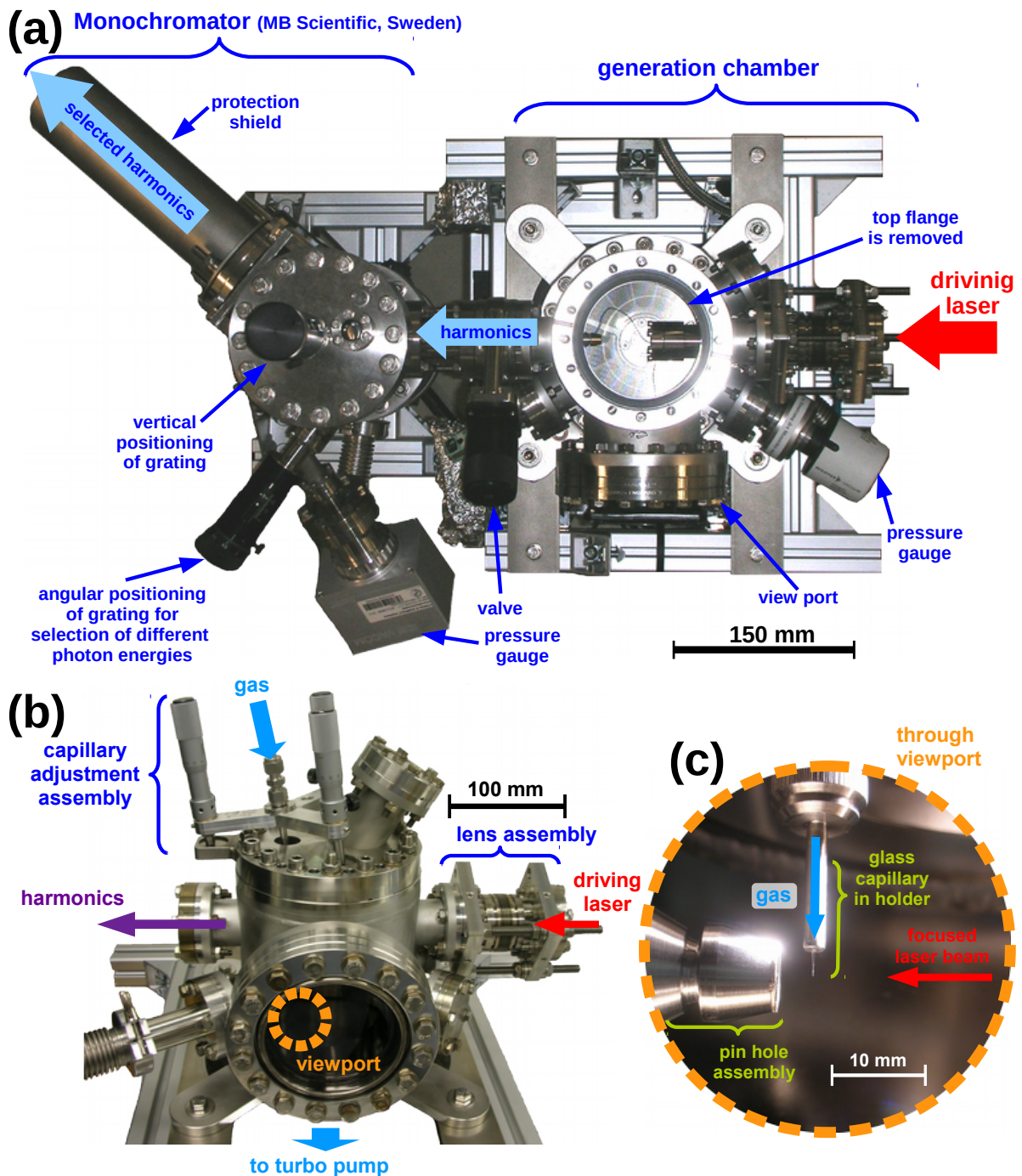


Abbildung 3.3: (a,b) Drauf- (a) und Seitenansicht (b) der HHG- und Monochromatorkammer. Die wichtigsten Komponenten sind markiert. (c) Kapillare und erste differentielle Pumpstufe durch das in (b) markierte Fenster.

eine weitere Scrollpumpe ( $SP_2$ ) sowie eine zusätzliche Verbindung über ein Ventil ( $V_5$ ) zwischen Hoch- (rot) und Niederdruckbereich (blau) nötig (Abb.3.4). Die für den Betrieb und die Wartung nötigen Ventile sind in Abb.3.4 markiert ( $V_1$  bis  $V_{10}$ ). Zur Absicherung im Fall eines Pumpenausfalls ist an der Kapillaren (CA) ein pneumatisches Sicherheitsventil angeschlossen, dessen Schließmechanismus an den Druck in der Erzeugungskammer gekoppelt ist und oberhalb  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar automatisch schließt (Schaltsperr, 'interlock'). Da der Druck in der Monochromatorkammer von  $10^{-9}$  mbar auf bis zu  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar im Betrieb

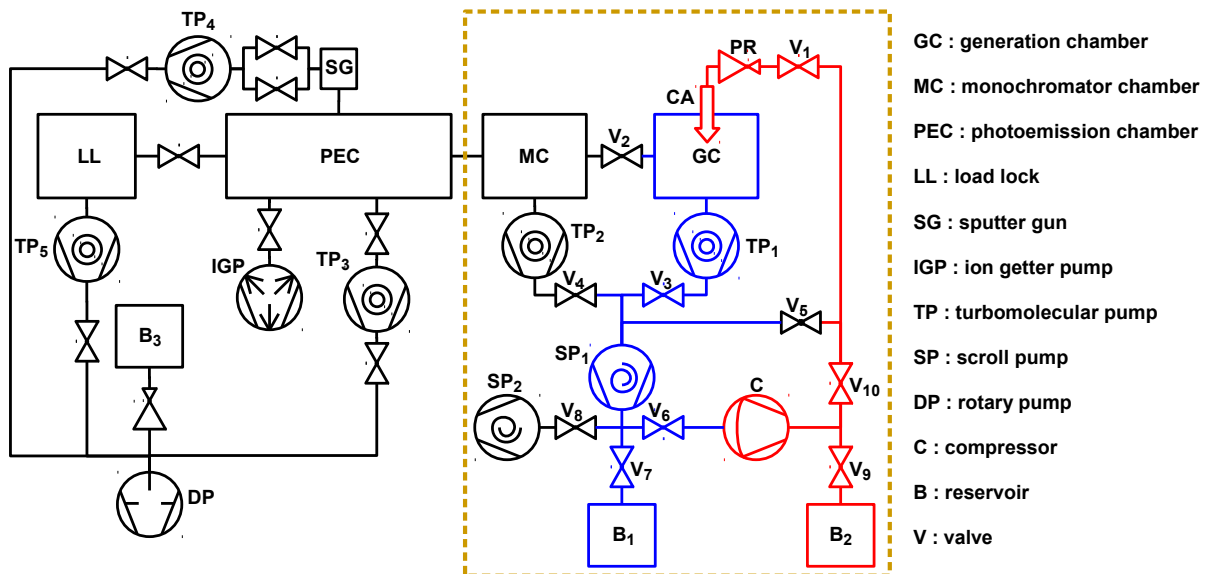


Abbildung 3.4: Das gesamte UHV-System mit integriertem Rückgewinnungssystem (gestrichelt).

ansteigt, wurde auch der durch die Turbomolekularpumpe ( $TP_2$ ) gepumpte Teil in den Rückgewinnungsprozess integriert. Der Bereich der Photoemissionskammer ist selbst nicht an das Rückgewinnungssystem angeschlossen, sondern wird separat durch eine Turbomolekularpumpe ( $TP_3$ ) und eine Drehschieberpumpe (DP) gepumpt. Im Betrieb erhöht sich der Druck in der Photoemissionskammer von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar auf maximal  $5 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die mittels Massenspektrometer bestimmte relative Gaszusammensetzung ist 93% von Xe, 3,5% von CO und 3,5% von F, wobei der Anteil von F infolge des Ausgasens des Massenspektrometers entsteht [70].

Nach der einmaligen Füllung des Rückgewinnungssystem mit einer Gasmenge von ca.  $(93 \pm 14) \text{ l} \cdot \text{bar}$  wurde das Gesamtsystem über mehr als sechs Monate betrieben [70]. Dabei wird nach längerem Betrieb mittels Massenspektrometer eine CO-Verunreinigung im wiederverwendeten Xe-Gas identifiziert [70]. Der relative Anteil von CO steigt bezogen auf Xe innerhalb einer Woche um etwa 1%. Bisher wurde noch keine dadurch verursachte Störung bei der Erzeugung der HH festgestellt, prinzipiell kann die CO-Verunreinigung jedoch durch eine zusätzliche Adsorptionsfalle am Ausgang der Scrollpumpe  $SP_1$  minimiert werden [70].

## 3.2 Flugzeit-basierte Photoelektronenspektroskopie

Im ersten Teil 3.2.1 wird der experimentelle Aufbau des Flugzeit-basierten DPE-Spektroskopieexperiments präsentiert und in 3.2.2 wird die Hardware und in 3.2.3 die Software zur Datenaufnahme und -verarbeitung beschrieben. Anschließend wird im letzten Teil 3.2.4 explizit am Beispiel der in den DPE-Experimenten verwendeten Spektrometereinstellung der kinematische Einfluss auf die Impulsverteilung der Elektronen durch die Anordnung und die energieabhängige Winkelakzeptanz der Spektrometer diskutiert.

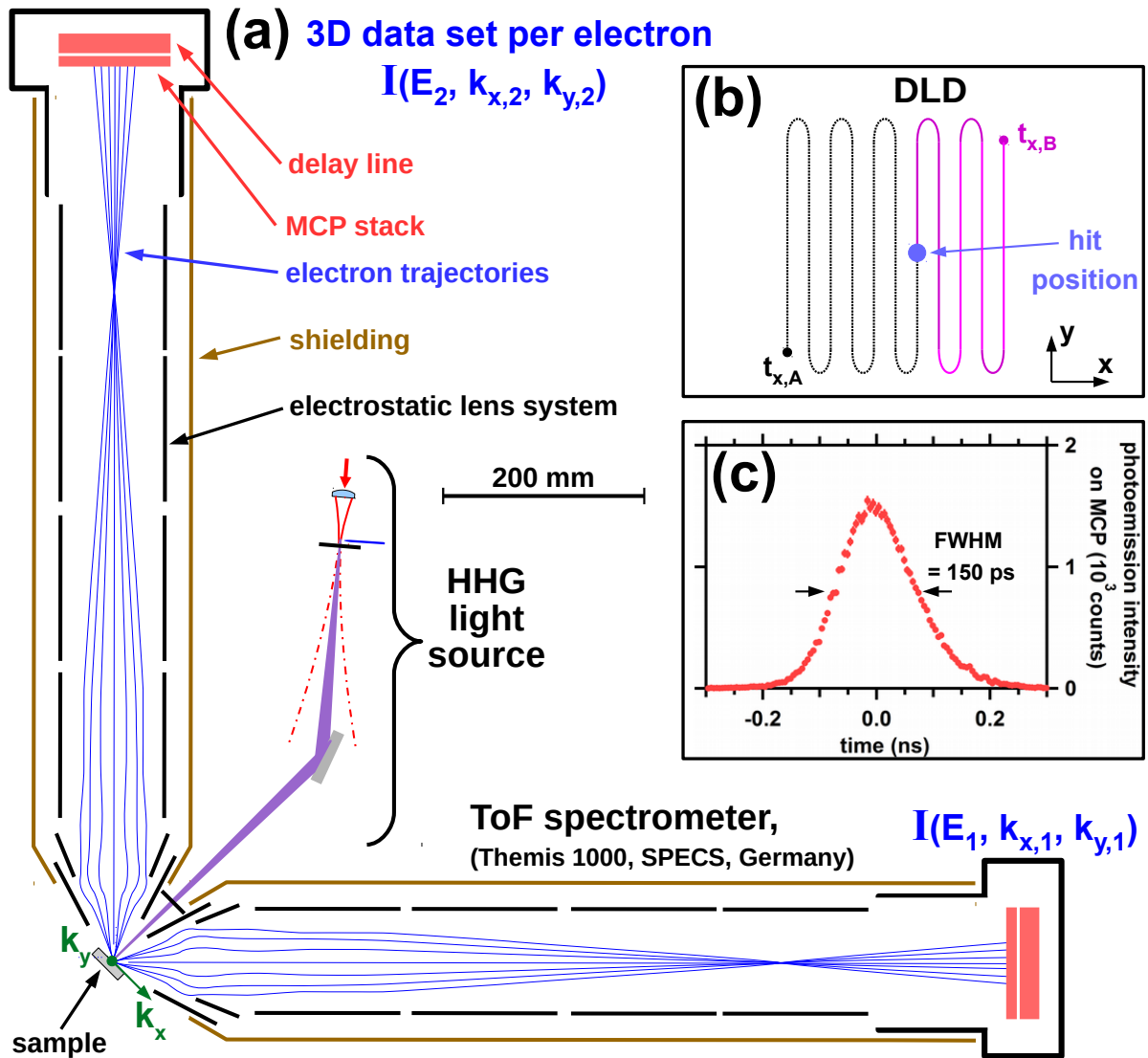


Abbildung 3.5: (a) DPE-Spektroskopieaufbau bestehend aus der HHG-Lichtquelle und den um  $\pm 45^\circ$  zur Oberflächennormalen der Probe orientierten ToF-Spektrometern [128, 129]. Pro Spektrometer ist ein 3D-Datensatz  $I(E, k_x, k_y)$  zugänglich, sodass sich in einem DPE-Experiment ein 6D-Datensatz  $I(E_1, k_{x,1}, k_{y,1}, E_2, k_{x,2}, k_{y,2})$  ergibt. (b) Funktionsweise eines DLD [130]. Nach dem Auftreffen des im MCP verstärkten Elektronenpulses ergibt sich aus dem Laufzeitunterschied der beiden an den Enden detektierten Signale zu den Zeiten  $t_{x,A}$  und  $t_{x,B}$  die  $x$ -Position des Auftreffpunkts [129, 130]. (c) Intensität als Funktion der Zeit für die Reflexion der HH auf die Mikrokanalplatte (MCP). Die Zeitauflösung beträgt  $\Delta t = 150$  ps (FWHM).

### 3.2.1 Aufbau des Doppelphotoemissionsexperiment

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Flugzeit-Spektrometer (ToF-Spektrometer) bietet die Möglichkeit simultan zur kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Elektronen den kompletten zweidimensionalen Impuls parallel zur untersuchten Oberfläche zu bestimmen [75, 128, 129]. Dies ist ein experimenteller Vorteil gegenüber den standardmäßig zur Analyse der Photoelektronen verwendeten Halbkugelanalysatoren, bei denen ohne zusätzliche Drehung der Probenoberfläche relativ zum Spektrometer jeweils nur eine Impulskom-

ponente aufgelöst wird [131]. Da jedoch als Maß für die Energie  $E_{kin}$  die Flugzeit  $t$  der Elektronen von der Probe zum Detektor gemessen wird, ist im Fall der ToF-Spektroskopie eine gepulste Anregung der Elektronen nötig [39, 75, 92, 129, 132, 133]. Dabei können unter anderem sowohl Photonen als auch Elektronen zur Anregung verwendet werden [75, 129]. Die maximale Repetitionsrate ist aufgrund der notwendigen zeitlichen Unterscheidung von Photoelektronen des  $n$ -ten und des  $(n+1)$ -ten Pulses durch den maximalen Flugzeitunterschied zwischen den langsamen und schnellen Photoelektronen eines Pulses begrenzt [129].

In Abb.3.5(a) ist das DPE-Experiment bestehend aus der HHG-Lichtquelle (Abs.3.1) sowie den beiden ToF-Spektrometern dargestellt [75, 128]. Die HH fällt senkrecht auf die Probenoberfläche und die beiden Spektrometer sind um  $\pm 45^\circ$  gedreht zur Oberflächennormalen angeordnet. Der Akzeptanzbereich für ein Spektrometer beträgt sowohl in der Streuebene als auch senkrecht dazu  $\pm 15^\circ$ . Grundlegend basiert ein ToF-Spektrometer auf einem elektrostatischen Linsensystem, in dem die zu detektierenden Elektronen entsprechend ihrer kinetische Energie  $E_{kin}$  eine unterschiedliche Flugzeit  $t$  von der Probenoberfläche zum Detektor benötigen [129, 130, 133]. In Analogie zum Halbkugelanalysator werden zur Einstellung des elektrostatischen Linsensystems zwei Energien  $E_{kin}^{spec}$  und  $E_{pass}^{spec}$  vorgegeben. Dabei entspricht  $E_{kin}^{spec}$  näherungsweise der mittleren kinetischen Energie der detektierten Photoelektronen und mit  $E_{pass}^{spec}$  wird die Breite des gemessenen Energiebereichs sowie bei einer konstanten Zeitauflösung für  $t$  auch die Energieauflösung eingestellt. Zur Detektion der Elektronen wird eine Mikrokanalplatte (MCP [134]) verwendet. Um zusätzlich den Impuls entlang  $k_x$  und  $k_y$  zu bestimmen (Koordinatensystem in Abb.3.5), wird ein 2D-Delay-Line-Detektor (DLD [135]) genutzt, sodass neben der Flugzeit  $t$  auch der Auftreffpunkt der Elektronen auf dem Detektor bestimmt wird [129, 130, 133].

Die prinzipielle Funktionsweise eines DLD ist in Abb.3.5(b) dargestellt und entspricht entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung schematisch einer gewickelten Leiterbahn [130]. Nach dem Auftreffen des durch das MCP verstärkten Elektronenpulses auf dem DLD fließt die Ladung zu den Enden der Leiterbahn. Aus dem Laufzeitunterschied der an den beiden Enden detektierten Signale kann im Anschluss die  $x$ - bzw.  $y$ -Position des Auftreffpunkts auf dem Detektor bestimmt werden [129, 130].

Insgesamt sind somit neben dem zusätzlichen Referenzsignal, um die absolute Flugzeit  $t$  zu bestimmen, und dem Triggersignal, welches die Messung auslöst, sowie dem MCP-Signal und den vier DLD-Signalen pro Elektron zwölf elektronische Signale pro detektiertes Elektronenpaar nötig (Abb.3.6). Die experimentelle Zeit- und Ortsauflösung des MCP bzw. des DLD beträgt  $\Delta t = 150$  ps (Abb.3.5(c)) bzw.  $\Delta r = 110$   $\mu\text{m}$  [135]. Als Resultat eines ToF-basierten DPE-Experiments ergibt sich ein sechsdimensionaler (6D-) Datensatz  $I(E_1, k_{x,1}, k_{y,1}, E_2, k_{x,2}, k_{y,2})$ , der sich aus den beiden dreidimensionalen (3D-) Datensätzen  $I(E, k_x, k_y)$  pro detektiertem Elektron zusammensetzt.



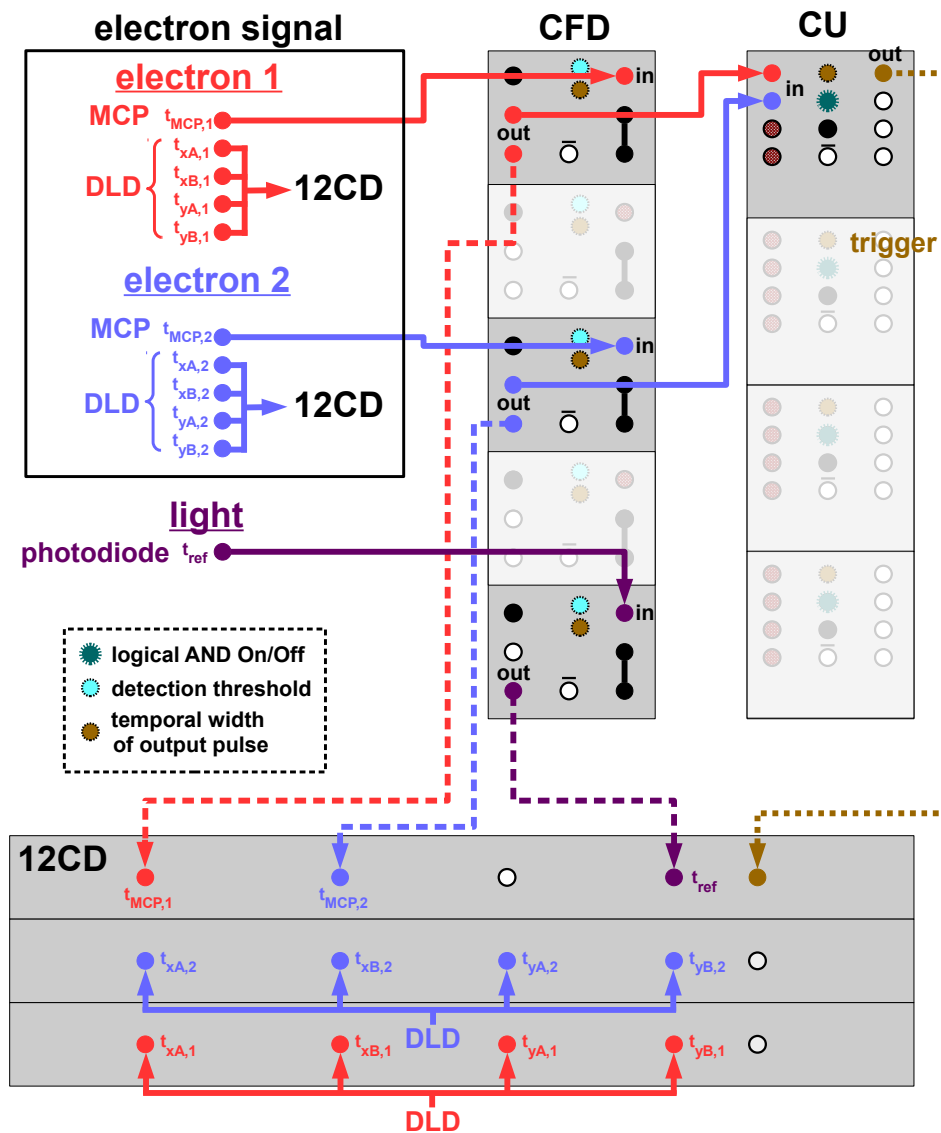


Abbildung 3.6: Hardware zur elektronischen Detektion eines Elektronenpaares, welches aus dem 12-Kanaldigitizer (12CD [136]), einem Schwellendiskriminator (CFD [137]) und einer Koinzidenzeinheit (CU [138]) besteht. Die DLD-Signale werden direkt in den 12CD gegeben. Im Gegensatz dazu werden die MCP-Signale sowie das Referenzsignal erst im CFD und CU weiterverarbeitet. Ist die UND-Bedingung in der CU erfüllt, löst das Triggersignal den Messprozess im 12CD aus und neben den DLD-Signalen werden die beiden MCP-Signale sowie das Referenzsignal gemessen.

### 3.2.2 Elektronik zur Datenaufnahme

In Abb.3.6 ist die verwendete Elektronik des Messaufbaus schematisch dargestellt. Zur Bestimmung des Auftreffpunkts sind die vier DLD-Signale mit den Zeiten  $t_{x,A}$ ,  $t_{x,B}$ ,  $t_{y,A}$  und  $t_{y,B}$  (DLD in Abb.3.5(b)) direkt an die Eingänge des 12-Kanal-Digitalspeicherdigitizer (12CD [136]) angeschlossen. Zur späteren Bestimmung der Flugzeit wird zusätzlich das durch den Ausgangslaser an einer Photodiode [139] umgesetzte Zeitreferenzsignal zur Zeit  $t_{ref}$  genutzt. Dabei wird vor der Übertragung zum 12CD sowohl das Referenzsignal als auch das MCP-Signal jeweils in einem Schwellendiskriminator (CFD [137]) und einer Koinzidenzeinheit (CU [138]) weiterverarbeitet.

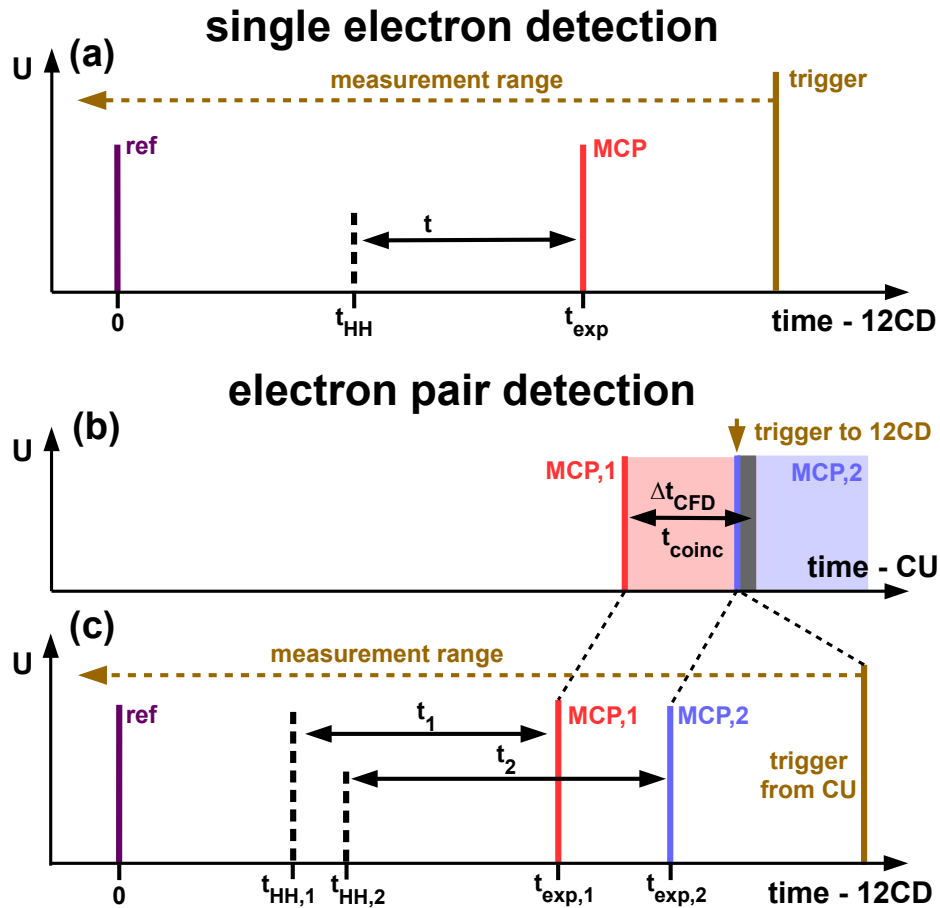


Abbildung 3.7: (a) Messmethode zur Detektion eines einzelnen Elektrons. Als Folge des MCP-Signals wird der Messvorgang im Pre-Trigger-Modus betriebenen 12DC ausgelöst. Als Resultat des 12CD wird die Zeit  $t_{exp}$  zwischen MCP- und Referenzsignal bestimmt. Die absolute Flugzeit  $t$  ergibt sich anschließend aus der Differenz von  $t_{exp}$  und dem Zeitnullpunkt der Photoemission  $t_{HH}$  bei gegebener Elektronik (Gl.3.5). (b,c) Messmethode zur Detektion eines Elektronenpaares. Der wesentliche Unterschied zu (a) ist, dass das Triggersignal nur ausgelöst wird, wenn die MCP-Signale beider Elektronen innerhalb von  $\Delta t_{CFD} = t_{coinc}$  überlappen (CU wirkt wie logische UND-Bedingung). Die anschließende Weiterverarbeitung der Daten ist identisch. Es ist zu berücksichtigen, dass Laufzeitunterschiede zwischen unterschiedlichen Elektroniken zu verschiedenen  $t_{HH,1}$  und  $t_{HH,2}$  führen.

In Abb.3.7(a) ist das Messprinzip am Beispiel der Detektion eines einzelnen Elektrons dargestellt. Im ersten Schritt werden die elektronischen Signale des MCP und der Photodiode im CFD in NIM-Pulse [140] festgelegter zeitlicher Breite  $\Delta t_{CFD}$  umgewandelt, um unabhängig von der variierenden Amplitude der elektronischen Eingangssignale die entsprechende Zeit bestimmen zu können. Bei der Detektion eines Elektrons reicht das MCP-Signal aus, um den Trigger zur Messung der elektronischen Signale durch den 12CD auszulösen. Da das Triggersignal jedoch zeitlich erst nach MCP- und Referenzsignal am 12CD ankommt, wird der Digitizer im Pre-Trigger-Modus betrieben (Abb.3.7(a)). Die Auswertung der Messsignale bestehend aus den vier DLD-Signalen zu den Zeiten  $t_{x,A}$ ,  $t_{x,B}$ ,  $t_{y,A}$ ,  $t_{y,B}$  sowie dem MCP- und Referenzsignal erfolgt im Anschluss per Software. Wird im Gegensatz dazu ein Elektronenpaar detektiert, so wird ein Triggersignal ge-

neriert, wenn die im CFD zeitlich verbreiterten Signale der beiden MCP-Signale miteinander überlappen (CU wirkt wie logische UND-Bedingung, Abb.3.7(b)). Nach dem Eintreffen des ersten MCP-Signals ist das Fenster für eine gültige Koinzidenz (Koinzidenzfenster  $t_{coinc}$ ) durch die Breite  $\Delta t_{CFD}$  gegeben. Dieser Wert wurde in den jeweiligen CFD identisch eingestellt und beträgt  $t_{coinc} = 150$  ns. Die Hardware-basierte Koinzidenzbedingung bietet den Vorteil, dass nicht alle Einzelelektronen gemessen werden müssen und somit kein nachträglicher Filter der Elektronenpaare (Elektronenpaardetektion/Einzelelektronendetektion  $\approx 10^{-3}$  [37]) nötig ist. Analog zur Detektion nur eines Elektrons werden die beiden MCP- sowie das Referenzsignal und die acht DLD-Signale zu den Zeiten  $t_{x,A,1}$  bis  $t_{y,B,1}$  und  $t_{x,A,2}$  bis  $t_{y,B,2}$  per Software ausgewertet. Zu beachten ist, dass durch Laufzeitunterschiede die absolute Zeitskala in der CU nicht mit der des 12CD übereinstimmt (gestrichelte Linie zwischen der Abb.3.7(b) und (c)).

### 3.2.3 Software zur Datenaufnahme und -verarbeitung

Die weitere Auswertung zur Bestimmung der absoluten Flugzeiten  $t_1$  und  $t_2$  sowie der Auftreffpunkte erfolgt in einem eigenem Messprogramm in der Software LabView [141]. Dabei werden im ersten Schritt die experimentellen Flugzeiten  $t_{exp,1}$  und  $t_{exp,2}$  der beiden Elektronen aus der Differenz der MCP-Signale und dem Referenzsignal ermittelt (Abb.3.7(c)). Im Vergleich zum Referenzsignal  $t_{ref}$  trifft die HH jedoch erst zur Zeit  $t_{HH}$  auf die Probenoberfläche (Abb.3.7(a,c)). Zur Bestimmung von  $t_{HH}$  wird die HH über die Probenoberfläche als Spiegel auf den Detektor reflektiert. Die sich daraus ergebende Zeit  $t_0$  entspricht der intrinsischen Messzeit der zur Detektion des Elektrons verwendeten Elektronik plus dem Laufzeitunterschied zwischen Referenzsignal und dem Licht bis zum Detektor. Um anschließend  $t_{HH}$  zu erhalten, wird für die nötige Laufzeit der HH von der Probenoberfläche zum Detektor  $t_{ITD} = 2,935$  ns bestimmt ( $t_{ITD} = L/c$  mit  $L = 880,5$  mm als Spektrometerlänge [128] und  $c$  als Vakuumlichtgeschwindigkeit). Da die Elektronik zur Detektion des zweiten nicht absolut identisch zu der des ersten Elektrons ist, ergibt sich ein Unterschied zwischen  $t_{HH,1}$  für das erste und  $t_{HH,2}$  für das zweite Elektron. Als Resultat folgt für die Berechnung von  $t_1$  und  $t_2$  damit

$$\begin{aligned} t_1 &= t_{exp,1} - \underbrace{(t_{0,1} - t_{ITD})}_{t_{HH,1}} \\ t_2 &= t_{exp,2} - \underbrace{(t_{0,2} - t_{ITD})}_{t_{HH,2}} . \end{aligned} \quad (3.5)$$

Um aus den jeweils vier DLD-Signalen pro detektiertem Elektron, die Zeiten  $t_{x,A}$ ,  $t_{x,B}$ ,  $t_{y,A}$  und  $t_{y,B}$  zu bestimmen, wird ein dynamischer Detektionsalgorithmus [142] verwendet. Anschließend kann aus den Differenzen  $\Delta t_x = t_{x,A} - t_{x,B}$  und  $\Delta t_y = t_{y,A} - t_{y,B}$  unter Berücksichtigung der realen Detektionsfläche mit der Abmessung  $max(x)$  bzw.  $max(y)$

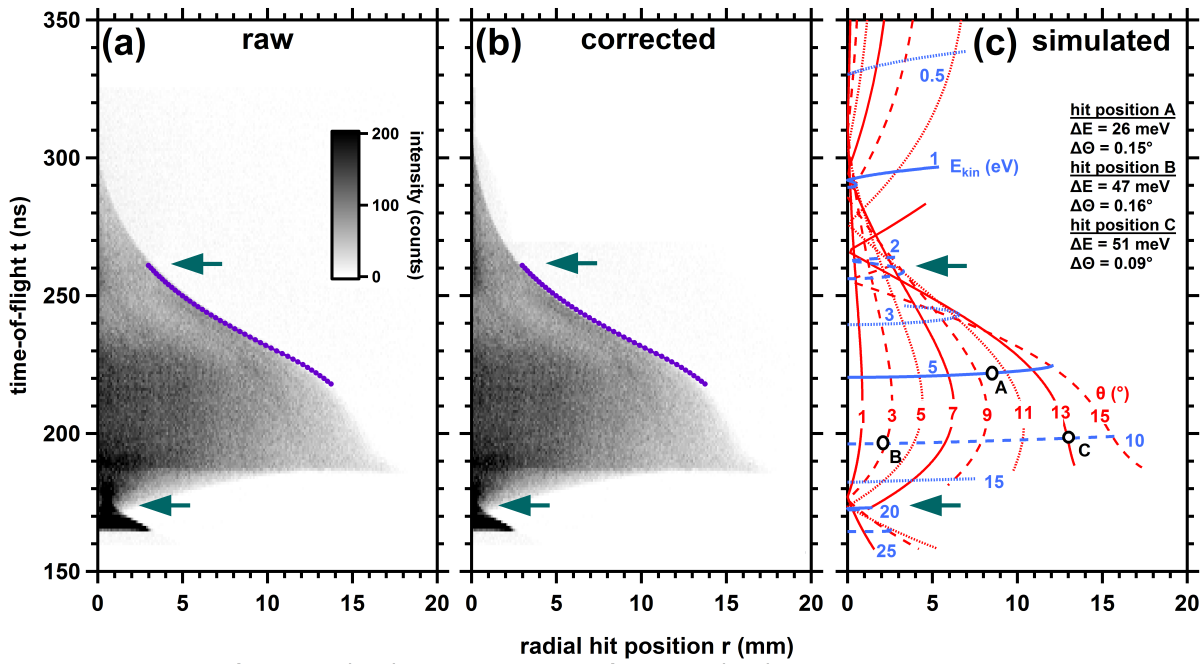


Abbildung 3.8: (a) Experimentelle Elektronenverteilung gemessen an Ag(001) mit  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertem Licht als Funktion vom Radius des Auftreffpunkts  $r$  und der Flugzeit  $t$ . (b) Anhand der Fokuspunkte für schnelle bzw. langsame Elektronen des ToF-Spektrometers sowie des maximalen Radius im Bereich von  $t = 220$  bis  $260 \text{ ns}$  korrigierte Elektronenverteilung aus (a). (c) Mittels der Software SIMION [144] simulierter Auftreffpunkt als Funktion von Radius  $r$  und Flugzeit  $t$  für Elektronen mit dem Emissionswinkel  $\theta$  (rot) und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  (blau). Die an verschiedenen Auftreffpunkten bestimmte spektrometerbedingte Energie-  $\Delta E$  und Winkelauflösung  $\Delta\theta$  ist angegeben. Der verwendete Spektrometermodus ist WAM:  $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$  und  $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$ . Die Fokuspunkte des ToF-Spektrometers für schnelle bzw. langsame Elektronen sind entsprechend markiert (Pfeile).

die  $(x, y)$ -Position und der Radius des Auftreffpunkts gemäß

$$\frac{x}{\max(x)} = \frac{\Delta t_x}{\max(\Delta t_x)}$$

$$\frac{y}{\max(y)} = \frac{\Delta t_y}{\max(\Delta t_y)}$$
(3.6)

berechnet werden. Dabei ist  $\max(x) = \max(y) = 20 \text{ mm}$  und wird durch die Größe des MCP vorgegeben [134]. Darüber hinaus entspricht  $\max(\Delta t_x)$  bzw.  $\max(\Delta t_y)$  den experimentell bestimmten maximalen Wert von  $\Delta t_x$  bzw.  $\Delta t_y$  bei Nutzung der gesamten Detektionsfläche des DLD.

Die weitere Auswertung, in der anhand von  $t$ ,  $x$  und  $y$  die kinetische Energie  $E_{kin}$  und die Emissionswinkel  $\zeta_x$  und  $\zeta_y$  entlang der  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung bestimmt werden, erfolgt mit einem eigenem Auswertungsprogramm in IGOR Pro [143]. Dazu wird aufgrund der Zylindersymmetrie des ToF-Spektrometers der Radius  $r$  des Auftreffpunkts verwendet ( $r^2 = x^2 + y^2$ ), um im ersten Schritt einen Emissionswinkel  $\theta$  zu ermitteln. Erst anschließend wird  $\theta$  in die Komponenten  $\zeta_x$  und  $\zeta_y$  entlang der  $x$ - und  $y$ -Richtung umgerechnet

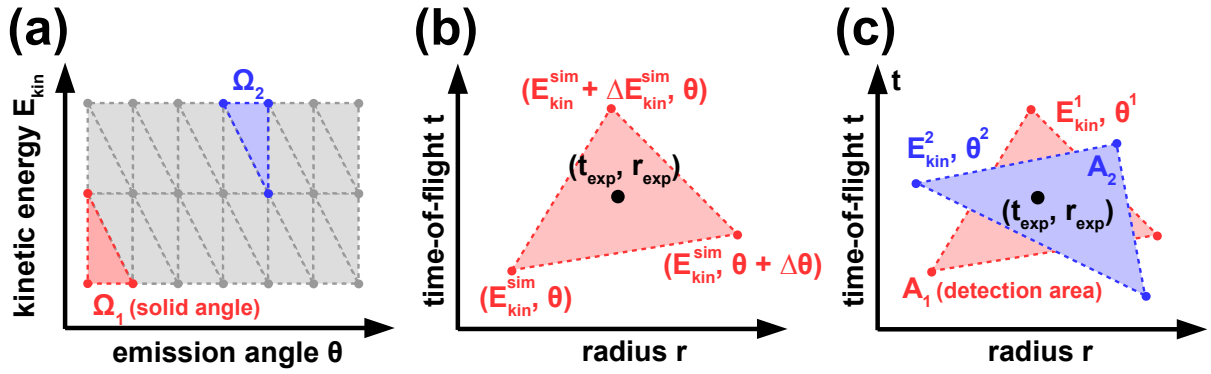


Abbildung 3.9: Schemata zur Bestimmung von  $(E_{kin}, \theta)$  anhand des Auftreffpunkts  $(t_{exp}, r_{exp})$ . (a) Triangulation in  $(E_{kin}, \theta)$  zur Simulation der verschiedenen Auftreffpunkte mithilfe der Software SIMION. (b) Die resultierende dreieckige Fläche in  $(t, r)$  entspricht der in (a) markierten Fläche (rot). Im Fall nur einer eindeutigen Zuordnung von  $(t, r)$  zu  $(E_{kin}, \theta)$  wird das experimentelle Ergebnis durch lineare Interpolation zwischen den drei Eckpunkten bestimmt. (c) Im Fall mehrerer Lösungen werden alle Einzellösungen entsprechend gewichtet berücksichtigt (Gl.3.7-3.9).

(Anhang A.1.1). In Abb.3.8(a) ist die an Ag(001) mit  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertem Licht gemessene Elektronenverteilung als Funktion vom Radius  $r$  des Auftreffpunkts und der Flugzeit  $t$  im Fall des in den DPE-Experimenten verwendeten Spektrometermodus WAM (WideAngleMode, maximale Akzeptanz von  $\pm 15^\circ$ ) bei  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV dargestellt.

Da es sich beim ToF-Spektrometer um ein elektrostatisches Linsensystem handelt, existiert ein Fokuspunkt für schnelle und langsame Elektronen um  $t = 170$  bzw.  $260$  ns (Pfeile in Abb.3.8(a)) [145]. Im Vorfeld der Berechnung von  $E_{kin}$  und  $\theta$  wird die  $(x, y)$ -Position der Fokuspunkte analysiert und anhand dessen wird die experimentelle Spektrometerachse nachträglich durch lineare Interpolation zwischen  $t = 170$  und  $260$  ns so korrigiert, dass beide Fokuspunkte bei  $r = 0$  auftreten. Dabei wird zusätzlich berücksichtigt, dass sich die Position des maximalen Radius im Bereich von  $t = 220$  bis  $260$  ns, welcher intrinsisch aus einer im ToF-Spektrometer integrierten festen Blende resultiert, nicht ändert (gepunktete Kurve in Abb.3.8(a)). Als Ergebnis davon ergibt sich die in Abb.3.8(b) dargestellte korrigierte Elektronenverteilung.

Zur weiteren Auswertung wird mittels der Software SIMION [144] der Auftreffpunkt als Funktion von Radius  $r$  und Flugzeit  $t$  für Elektronen mit dem Emissionswinkel  $\theta$  und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  mit einer jeweiligen Schrittweite von  $\Delta \theta^{sim} = 0,05^\circ$  bzw.  $\Delta E^{sim} = 0,05$  eV simuliert. Zur Veranschaulichung sind in Abb.3.8(b) verschiedene Isolinien mit konstantem Wert von  $E_{kin}$  bzw.  $\theta$  dargestellt (blau bzw. rot). Die Gesamtfläche in Abb.3.8(c) wird nachfolgend als Summe aller simulierten dreieckigen Flächen in  $t$  und  $r$  mit den entsprechenden Eckpunkten  $(E_{kin}^{sim}, \theta^{sim})$ ,  $(E_{kin}^{sim} + \Delta E_{kin}^{sim}, \theta^{sim})$  und  $(E_{kin}^{sim}, \theta^{sim} + \Delta \theta^{sim})$  betrachtet (Abb.3.9(a)). Jedes experimentelle Ereignis  $(t_{exp}, r_{exp})$  kann somit einer dreieckigen Fläche zugeordnet werden (Abb.3.9(b)), um daraus die Werte für  $E_{kin}$  und  $\theta$  durch Interpolation zwischen den Eckpunkten zu berechnen. Anhand der

experimentellen Zeit- und Ortsauflösung von  $\Delta t = 150$  ps (Abb.3.5(c)) bzw.  $\Delta r = 110 \mu\text{m}$  [135] ist in Abb.3.8(c) die variable Energie-  $\Delta E$  und Winkelauflösung  $\Delta\theta$  für verschiedene  $E_{kin}$  und  $\theta$  angegeben.

In der Nähe der Fokuspunkte weisen Elektronen mit unterschiedlichen  $E_{kin}$  und  $\theta$  die identische Auftreffkoordinate  $(t, r)$  auf, sodass sich pro experimentell auflösbare Auftreffkoordinate  $(t_{exp}, r_{exp})$   $N$ -verschiedene Lösungen mit  $(E^{sim}, \theta^{sim})$  ergeben (Abb.3.9(b)). Um dies zu beachten, werden alle möglichen  $N$ -Lösungen gemäß

$$I_{exp}(t, r) = \sum_{n=0}^N c_n \cdot I(E_{kin}^{n,sim}, \theta^{n,sim}) \quad (3.7)$$

gleichzeitig mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren  $c_n$  berücksichtigt. Da sich jede Lösung in einem Dreieck in  $(E_{kin}, \theta)$ - bzw.  $(t, r)$ -Phasenraum befindet, sind die Gewichtungsfaktoren  $c_n$  erstens unter der Annahme einer isotropen Verteilung im Winkel und zweitens einer homogenen Verteilung über die Detektionsfläche pro Lösung direkt proportional zum Raumwinkelbereich  $\Omega_n$  (Abb.3.9(a)) und zur inversen Detektionsfläche  $A_n^{-1}$  (Abb.3.9(c)) und damit gegeben durch

$$c_n = \left( \sum_{n=0}^N \frac{\Omega_n}{A_n} \right)^{-1} \cdot \frac{\Omega_n}{A_n}. \quad (3.8)$$

Dabei muss die Gesamtanzahl der Elektronen erhalten sein, sodass die  $c_n$  aus Gl.3.8 entsprechend so normiert werden, dass gilt

$$\sum_{n=0}^N c_n = 1. \quad (3.9)$$

Um nachfolgend die veränderte Energie- und Winkelauflösung durch die Berücksichtigung der  $N$ -Lösungen aus Gl.3.7 für die Spektrometereinstellung in der DPE abzuschätzen (WAM:  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV), wird eine in Energie und Winkel isotrope Verteilung am Eingang der Spektrometer angenommen. Anhand der vorgegebenen  $(E_{kin}^i, \theta^i)$  werden zuerst mithilfe der Software SIMION die theoretischen Auftreffkoordinaten  $(t, r)$  und anschließend damit unter Berücksichtigung der  $N$ -Lösungen in der Gl.3.7 die Werte für  $(E_{kin}^o, \theta^o)$  bestimmt ( $i$  für Spektrometereingang ('input') und  $o$  für -ausgang ('output')).

In Abb.3.10 ist  $E_{kin}^o$  (a) bzw. energieaufgelöst  $\theta^o$  (b-d) für verschiedene  $E_{kin}^i$  bzw.  $\theta^i$  dargestellt. Die Farbskala entspricht der auf die Intensität im Idealfall  $E_{kin}^i = E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^i = \theta^o$  normierten logarithmierten Intensität. Die vom Idealfall abweichenden Beiträge bei  $E_{kin}^i \neq E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^i \neq \theta^o$  in den Abb.3.10 resultieren aus der Berücksichtigung der  $N$ -Lösungen aus Gl.3.7. Insgesamt kommt es demnach nur im Energiebereich  $E_{kin}^i \leq 4$  eV und  $E_{kin}^i \geq 15$  eV zu einer veränderten Energie- bzw. Winkelauflösung. Um diese quantitativ abzuschätzen, sind in Abb.3.11 die Profillinien entlang  $E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^o$  für verschiedene

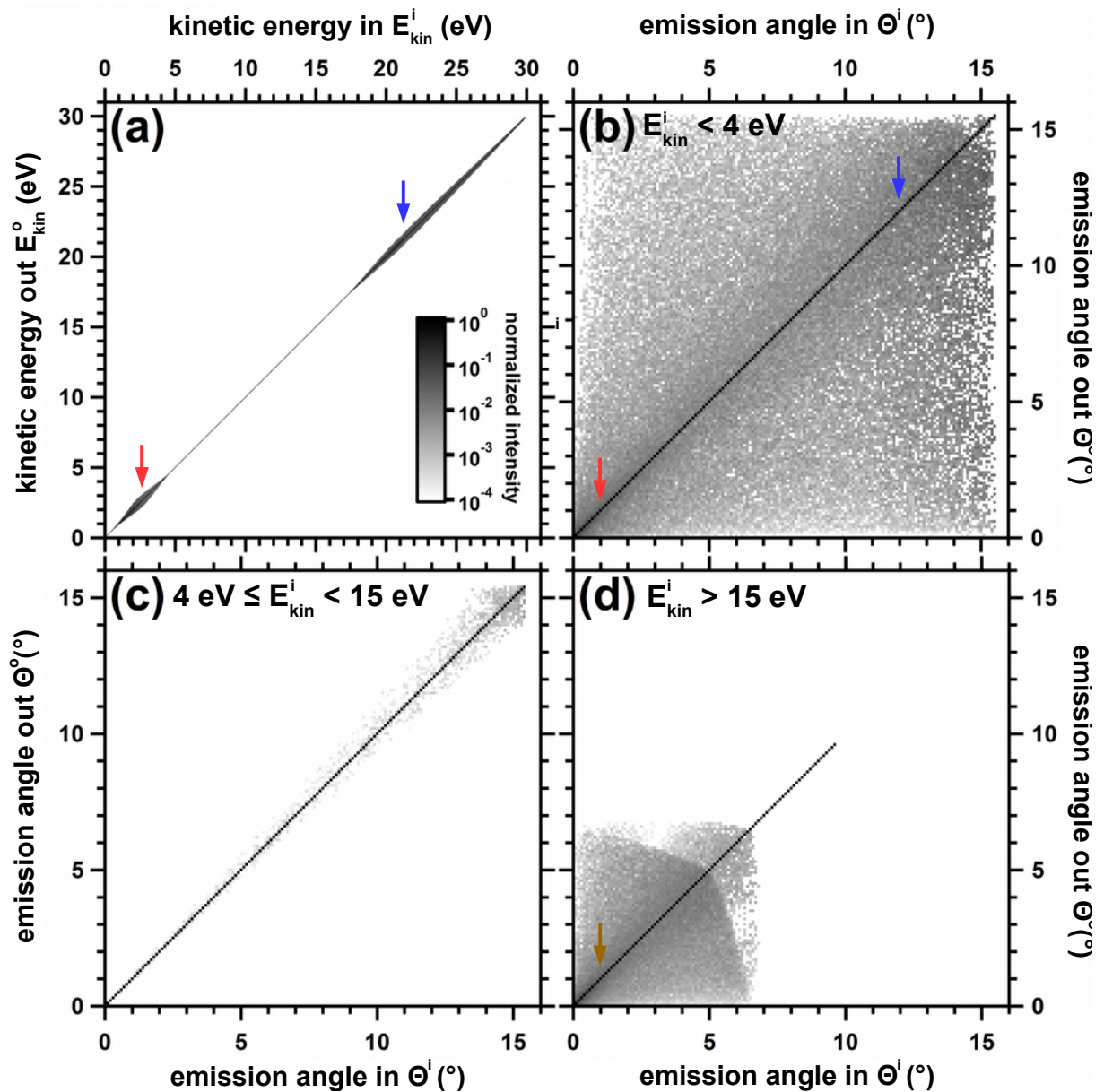


Abbildung 3.10: Simulierte Abweichung in  $E_{kin}$  (a) und energieaufgelöst in  $\theta$  (b-d). Als Grundlage wurde anhand der vorgegebenen  $(E_{kin}^i, \theta^i)$  ( $x$ -Achse) der theoretische Auftreffpunkt in  $(t, r)$  und anschließend unter Berücksichtigung aller  $N$ -Lösungen (Gl.3.7-3.9) die Werte  $(E_{kin}^o, \theta^o)$  ( $y$ -Achse) bestimmt. Die Farbskala entspricht der auf die Intensität für  $E_{kin}^i = E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^i = \theta^o$  normierten und logarithmierten Intensität. Der Spektrometermodus ist WAM:  $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$  und  $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$ . Die Pfeile kennzeichnen  $E_{kin}^i$  bzw.  $\theta^i$  für die Profillinien entlang  $E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^o$  in den Abb.3.11.

$E_{kin}^i$  bzw.  $\theta^i$  dargestellt (Pfeile in Abb.3.10(a,b,d)). Im Fall der vorgegebenen isotropen Energie- und Winkelverteilung treten für  $E_{kin}^i = 2,75$  und  $21,75 \text{ eV}$  jeweils 67 bzw. 62% der integrierten Gesamtintensität bei  $E_{kin}^i = E_{kin}^o$  auf. Insgesamt weicht der gewichtete Energiemittelwert in  $E_{kin}^o$  um weniger als  $10 \text{ meV}$  ( $\Delta E_{kin}^{io}$ ) bzw. maximal um  $\pm 350 \text{ meV}$  ( $\Delta E_{kin}^{max}$ ) von  $E_{kin}^i$  ab (Abb.3.11(a)).

Analog dazu wird anhand der Ergebnisse aus Abb.3.11(b-d) die Abweichung von  $\theta$  abgeschätzt, demzufolge beträgt  $\Delta \theta^{io} = 1,9$  bzw.  $1,7^\circ$  bei  $\theta^i = 1$  bzw.  $12^\circ$  ( $E_{kin}^i < 4 \text{ eV}$  in Abb.3.11(b,c)) und  $0,5^\circ$  bei  $\theta^i = 1^\circ$  ( $E_{kin}^i > 15 \text{ eV}$  in Abb.3.11(d)).

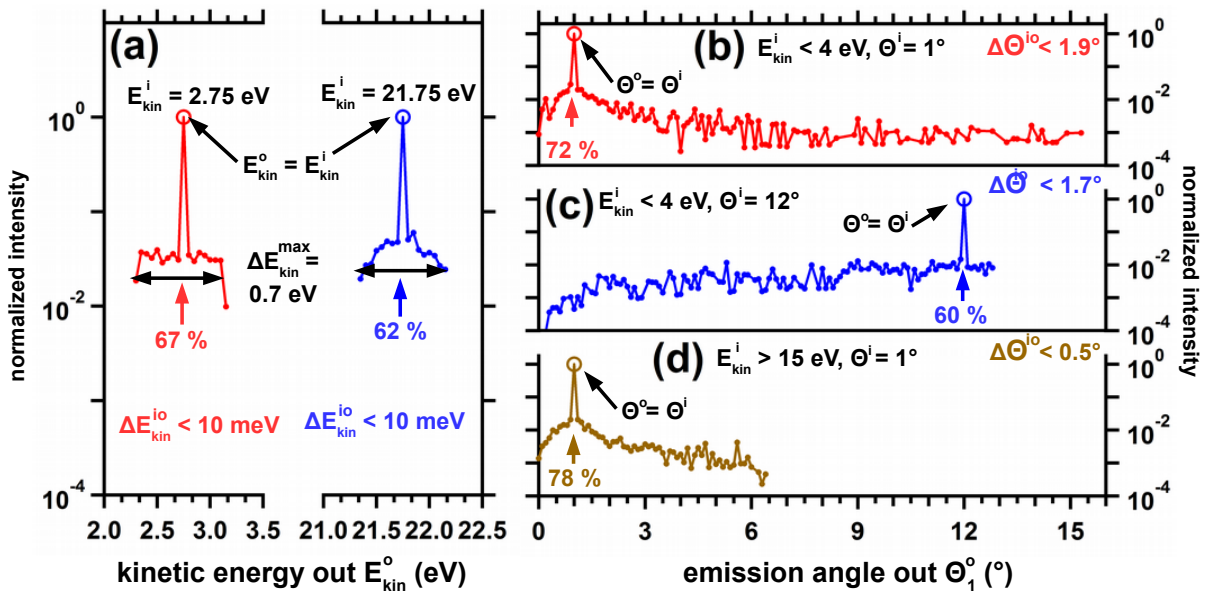


Abbildung 3.11: Profillinien entlang  $E_{kin}^o$  (a) bzw.  $\theta^o$  (b-d) für verschiedene in den Abb.3.10(a,b,d) gekennzeichnete  $E_{kin}^i$  bzw.  $\theta^i$ : (a)  $E_{kin}^i = 2,75$  (rot) und  $21,75$  eV (blau), (b,c)  $E_{kin}^i < 4$  eV und  $\theta^i = 1^\circ$  (b) bzw.  $1,7^\circ$  (c), (d)  $E_{kin}^i > 15$  eV und  $\theta^i = 1^\circ$  (Pfeile in Abb.3.10(a,b,d)). Der relative Intensitätsanteil bei  $E_{kin}^i = E_{kin}^o$  (Pfeil, bezogen auf die integrierte Gesamtintensität) sowie die Abweichung des gewichteten Mittelwerts ( $\Delta E_{kin}^{io}$  bzw.  $\Delta \theta^{io}$ ) vom Idealfall sind angegeben. Die maximale Energieabweichung beträgt  $\pm 0,35$  eV ( $\Delta E_{kin}^{max}$  in (a)).

Insgesamt ergibt sich durch die Berücksichtigung der  $N$ -Lösungen aus Gl.3.7 der Vorteil, auch die Elektronen im Energiebereich  $E_{kin}^i \leq 4$  eV und  $E_{kin}^i \geq 15$  eV analysieren zu können. Im Fall einer in Energie und Winkel isotropen Verteilung der Elektronen beträgt die reduzierte Energie- und Winkelauflösung  $\Delta E \leq 0,1$  eV bzw.  $\Delta \theta \leq 3^\circ$ . Darüber hinaus ist der Beitrag durch die vom Idealfall abweichenden Anteile bei  $E_{kin}^i \neq E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^i \neq \theta^o$  um mehrere Größenordnungen kleiner als der Beitrag bei  $E_{kin}^i = E_{kin}^o$  bzw.  $\theta^i = \theta^o$ . Zu beachten ist, dass diese Resultate nur für eine in Energie und Winkel isotrop verteilte Elektronenverteilung aus einer Punktquelle gültig sind. Da sich in der späteren Analyse der experimentellen Daten in Kap.5 herausstellt, dass eine isotrope Verteilung der Elektronen im Winkel eine hinreichend gute Näherung der DPE-Ergebnisse darstellt, wird die durch Gl.3.7 beschriebene Methode zur Berücksichtigung der  $N$ -Lösungen verwendet. Nachträglich ist es jedoch jederzeit möglich, nur die Bereiche in  $(t, r)$  auszuwählen, in denen eine eindeutige Zuordnung von  $(t, r)$  zu  $(E_{kin}, \theta)$  erfolgt.

In der Diskussion in Kap.5 werden die kinetischen Energien der Elektronen mit

$$\Delta E_{exp,off} = \Phi_D - \Phi_P \quad (3.10)$$

auf die Vakuumenergie der Probenoberfläche bezogen (Abs.2.2). Dabei wird für die Austrittsarbeit  $\Phi_P$  der untersuchten Probenfläche ein Literaturwert verwendet. Im Gegensatz dazu wird die Austrittsarbeit des Detektors  $\Phi_D$  experimentell mithilfe der bekannten Photonenenergie  $h\nu$  anhand des Einzelphotoemissionspektrums bestimmt.



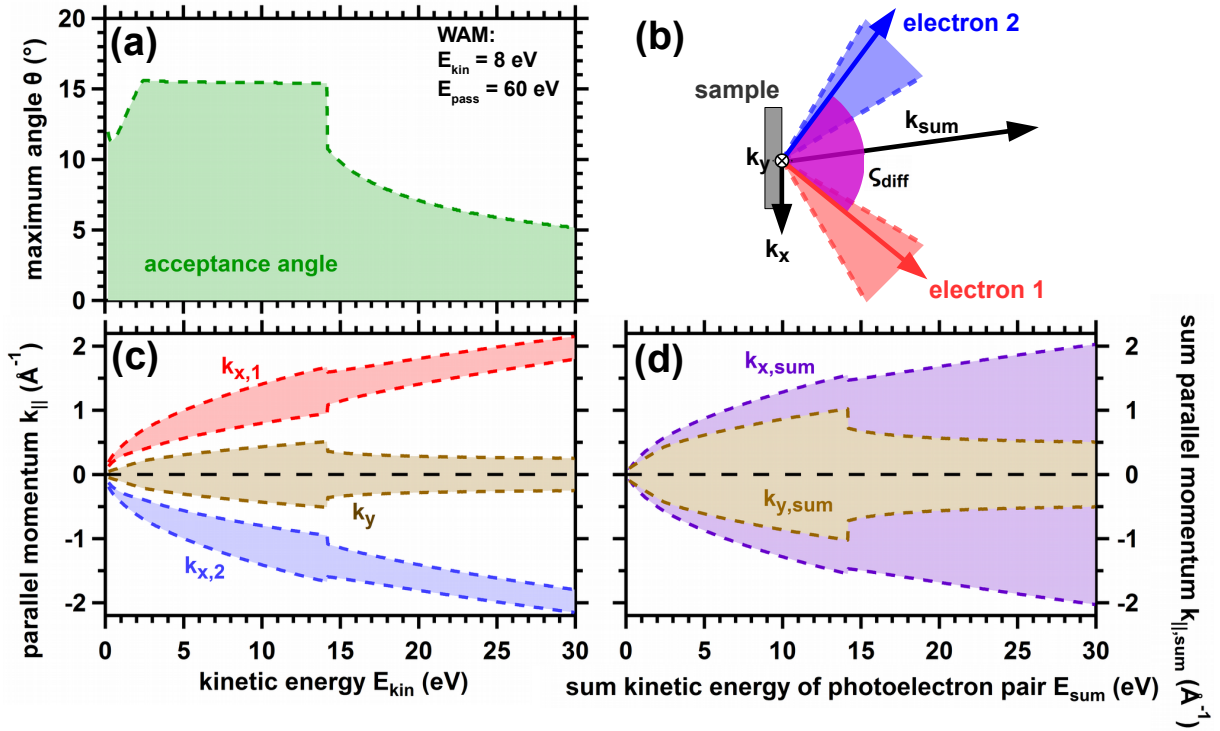


Abbildung 3.12: (a) Energieabhängiger Akzeptanzbereich für WAM:  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV. (b) Schema des experimentellen DPE-Aufbaus. (c,d) Experimentell zugänglicher Impulsmessbereich von  $k_x$  und  $k_y$  in Abhängigkeit von  $E_{kin}$  für ein einzelnes Elektron (c) und von  $k_{x,sum}$  und  $k_{y,sum}$  als Funktion von  $E_{sum}$  für Elektronenpaare (d).

### 3.2.4 Experimentelle Limitierung

Die energieabhängige Akzeptanz der Elektronenspektrometer ist für den in den DPE-Experimenten verwendeten Spektrometermodus (WAM,  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV) in Abb.3.12(a) dargestellt. Zwischen  $E_{kin} = 2$  bis  $14$  eV ist die Winkelakzeptanz konstant bei  $\pm 15^\circ$ , während diese ober- und unterhalb davon abfällt. Der Einfluss des energieabhängigen Akzeptanzraumwinkels  $\Omega(E_{kin})$  wird nachträglich in allen Energiespektren insofern berücksichtigt, dass zur Korrektur die gemessene Intensität mit

$$O(E_{kin}) = \frac{\Omega_S}{\Omega(E_{kin})} \quad (3.11)$$

multipliziert wird. Dabei entspricht  $\Omega_S$  dem maximalen Akzeptanzraumwinkel von  $3\%$  ( $\pm 15^\circ$ ). Analog dazu wird im Fall der DPE die gemessene Intensität mit dem Faktor  $O(E_{kin,1}) \cdot O(E_{kin,2})$  multipliziert.

Anhand Abb.3.12(a) kann unter Berücksichtigung der Anordnung der Spektrometer bei  $\pm 45^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen der Probe (Abb.3.12(b)) der Wertebereich der experimentell detektierbaren Impulse  $k_{||}$  der Elektronen bestimmt werden (Abb.3.12(c)). Der Impuls des Elektrons in der Oberflächenebene  $k_{||}$  wird dazu in die Komponente  $k_x$  in der Streuebene und  $k_y$  senkrecht aufgeteilt (Abb.3.12(b)), die sich jeweils aus dem jeweiligen Emissionswinkel  $\zeta_x$  und  $\zeta_y$  in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung ergeben (Anhang A.1.1). Somit misst

das obere Spektrometer in Abb.3.12(b) nur Elektronen mit  $k_x < 0$  und das untere Spektrometer nur mit  $k_x > 0$ . Aufgrund der symmetrischen Anordnung der Spektrometer ist auch der Wertebereich der beiden Spektrometer in  $k_x$  symmetrisch zu  $k_x = 0$  (Abb.3.12(c)). Für die  $k_y$ -Komponente ist hingegen der Wertebereich beider Spektrometer gleich. Allgemein gilt für eine einzelne Impulskomponente

$$k(E_{kin}, \theta, \theta_o) = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \sin(\theta_o \pm \theta) . \quad (3.12)$$

Dabei ist  $\theta$  der Einfallswinkel der Photoelektronen in das Spektrometer relativ zur Spektrometerachse, während  $\theta_o$  den Winkel der Spektrometer relativ zur Oberflächennormalen der Probe angibt. Entlang  $k_{x,1}$  bzw.  $k_{x,2}$  gilt  $\theta_o = \pm 45^\circ$  und entlang  $k_y$   $\theta_o = 0^\circ$ . In Abhängigkeit von  $E_{kin}$  ist der maximale Akzeptanzwinkel  $\theta_{max}$  in  $x$ - und  $y$ -Richtung jeweils durch Abb.3.12(a) vorgegeben. Anhand dessen lässt sich der maximale und minimale Werte für  $k_{x,1}$ ,  $k_{x,2}$  und  $k_y$  durch

$$\begin{aligned} k_{x,1}(E_{kin,1}) &= k(E_{kin,1}, \pm\theta_{max}, +45^\circ) \\ k_{x,2}(E_{kin,2}) &= k(E_{kin,2}, \mp\theta_{max}, -45^\circ) \\ k_y(E_{kin}) &= k(E_{kin}, \pm\theta_{max}, 0^\circ) \end{aligned} \quad (3.13)$$

angeben (gestrichelte Linien in Abb.3.12(c)). Die Gl.3.13 und die Abb.3.12(c) zeigen, dass der  $k_x$ -Wertebereich mit steigender  $E_{kin}$  zu größeren Werten verschiebt. Zusätzlich kann anhand der Gl.3.13 der Wertebereich der jeweiligen Emissionsrichtung der Einzelelektronen eines Paares, die entsprechend durch

$$\begin{aligned} \hat{k}_x &= \sin(\zeta_x) \\ \hat{k}_y &= \sin(\zeta_y) \\ \hat{k}_z &= \left(1 - \hat{k}_x^2 - \hat{k}_y^2\right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

definiert sind, bestimmt werden. Mit  $\zeta_x$  bzw.  $\zeta_y$  wird der in Anhang A.1.1 definierte Emissionswinkel entlang  $k_x$  bzw.  $k_y$  bezeichnet. Der Wertebereich in  $\hat{k}_{x,1}$ ,  $\hat{k}_{x,2}$  und  $\hat{k}_y$  ergibt sich aus dem Wertebereich von  $\zeta_{x,1} = +45^\circ \pm \theta_{max}$ ,  $\zeta_{x,2} = -45^\circ \pm \theta_{max}$  und  $\zeta_y = \pm \theta_{max}$ . Dabei entspricht  $\theta_{max}$  in Abhängigkeit von  $E_{kin}$  dem maximalen Akzeptanzwinkel aus Abb.3.12(a).

Im DPE-Prozess bleibt demgegenüber nicht  $E_{kin}$  und  $\vec{k}_{||}$  eines einzelnen Elektrons sondern  $E_{sum}$  und  $\vec{k}_{||,sum}$  des Elektronenpaares erhalten [35], sodass sich aus Abb.3.12(a) analog zur Detektion eines einzelnen Elektrons der Wertebereich von  $k_{x,sum}$  bzw.  $k_{y,sum}$  in Abhängigkeit von  $E_{sum}$  darstellen lässt (Abb.3.12(d)). Dieser ist durch die Differenzenergie  $E_{diff}$  der kinetischen Energien der einzelnen Elektronen und durch den anhand der Emissionsrichtungen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  der Einzelelektronen definierten Differenzwinkel gemäß

$$\zeta_{diff} = \cos^{-1}(\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2) \quad (3.15)$$

gegeben. Für den einfachen Fall bei  $\hat{k}_{y,1} = \hat{k}_{y,2} = 0$  gilt beispielsweise

$$\zeta_{diff} = \zeta_{x,1} + \zeta_{x,2} + 90^\circ . \quad (3.16)$$

Für ein Elektronenpaar ist bei festem  $E_{sum}$  der Wert von  $|k_{x,sum}|$  maximal, wenn  $\zeta_{diff}$  und  $E_{diff}$  maximal ist, während  $|k_{y,sum}|$  für  $\zeta_{diff} = 0^\circ$  und  $E_{diff} = 0$  maximal ist (gestrichelte Linien in Abb.3.12(d)).

## 3.3 Probenpräparation

### 3.3.1 Ag(001) und Cu(111)

Die Ag(001)-Oberfläche wurde mittels Sputtern bei  $p_{Ar} = 10^{-7}$  mbar (Ar-Partialdruck) gereinigt. Die ionisierten Ar-Atome wurden dafür mit einer Spannung von  $U_{sp} = 1$  keV auf die Probenoberfläche beschleunigt und es ergab sich daraus ein Sputterstrom von  $I_{sp} = 1 \mu\text{A}$ . Anschließend wurde mittels Augerelektronenspektroskopie überprüft, dass sich keine Verunreinigungen auf der Probenoberfläche befinden. Ist dies der Fall wurde die Probe für  $t_h = 15$  min auf  $T_h = 600$  K geheizt. Im Anschluss konnte mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) die Qualität der  $(1 \times 1)$ -Struktur der (001)-Oberfläche überprüft werden. Dabei entspricht die  $k_x$ - und die  $k_y$ -Richtung jeweils  $\overline{\Gamma X}$  bzw. der  $[110]$ -Richtung in der Oberflächenbrillouinzone der (001)-Oberfläche eines fcc-Gitters [16].

Analog zu Ag(001) wurde die Cu(111)-Oberfläche mittels Sputtern bei  $p_{Ar} = 10^{-7}$  mbar mit  $U_{sp} = 1$  keV ( $I_{sp} = 1 \mu\text{A}$ ) gereinigt und im Anschluss für  $t_h = 20$  min auf  $T_h = 850$  K geheizt. Die Ordnung der Oberfläche wurde mit LEED überprüft. Nach der Präparation wurde die Oberfläche im Augerelektronenspektrum überprüft. Im Fall der Cu(111)-Oberfläche entspricht  $k_x$   $\overline{\Gamma M}$  bzw. der  $[\overline{1}\overline{1}2]$ - und  $k_y$   $\overline{\Gamma K}$  bzw. der  $[\overline{1}10]$ -Richtung in der Oberflächenbrillouinzone der (111)-Oberfläche eines fcc-Gitters [16].

### 3.3.2 NiO und CoO Schichten auf Ag(001)

Die Oxidschichten von NiO und CoO wurden mittels Molekularstrahlepitaxie auf dem Ag(001)-Substrat erzeugt [111, 146–151]. Dabei wurde in der Präparation Nickel bzw. Cobalt in einer Sauerstoff-Atmosphäre ( $\text{O}_2$ -Atmosphäre) von  $p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$  mbar verdampft. Anhand Augerelektronenspektroskopie [152] und Beugung von Elektronen mittlerer Energie (MEED [148]) beträgt die Dicke der NiO- und CoO-Schichten auf Ag(001)  $(3,4 \pm 1,0)$  bzw.  $(3,2 \pm 0,5)$  nm ( $(16,3 \pm 4,8)$  bzw.  $(15,0 \pm 2,4)$  Monolagen). Bei dieser Dicke ist im Anschluss der Schichtpräparation kein Augersignal des Ag(001)-Substrats zu erkennen ( $< 5\%$  des  $1s2p2p$ -Augersignals von O bei  $E_{kin} = 503$  eV). Im LEED bildet sich aufgrund der (001)-Oberfläche als Substrat eine  $(1 \times 1)$ -Struktur aus [150]. Dabei entspricht die  $k_x$ - und die  $k_y$ -Richtung jeweils  $\overline{\Gamma X}$  bzw. der  $[110]$ -Richtung in der Oberflächenbrillouinzone der (001)-Oberfläche eines fcc-Gitters [16].

# 4. Erzeugung hoher Harmonischer bei MHz Repetitionsrate

Vordergründig wird in Abs.4.1 die auf dem Prinzip der Erzeugung hoher Harmonischer ('high-order harmonic generation', HHG [71–74]) basierende VUV-Lichtquelle hinsichtlich des erreichbaren Bereichs in der Photonenenergie, dem Photonenfluss und der energetischen Bandbreite charakterisiert. Darüber hinaus wird in Abs.4.2 der Strahldurchmesser auf der Probe und die zeitliche Verbreiterung der HHG-Lichtpulse sowie in Abs.4.3 die Abhängigkeit des Photonenflusses von den Parametern der Erzeugung diskutiert. Abschließend wird in Abs.4.4 anhand Proof-of-Principle-Photoemissionsexperimenten an Ag(001) und Cu(111) die Leistungsfähigkeit der Lichtquelle demonstriert.

## 4.1 Photonenenergiespektren

In Abb.4.1(a) ist das Photonenenergiespektrum unter Verwendung von Ar zur Erzeugung der Hohen Harmonischen (HH) dargestellt. Die Pulsenergie  $E_P$  und die Repetitionsrate  $f_{rep}$  betragen  $14 \mu\text{J}$  bzw.  $0,7 \text{ MHz}$  bei einem Ausgangsdruck der Kapillaren von  $p_{back} = 5 \text{ bar}$  (Abs.3.1). Zur Messung des Photonenflusses wurde das Licht mit Ag(001) als Spiegel direkt auf den Detektor reflektiert (Abb.4.1(b)). Die Reflektivität von Ag(001) in dem Bereich von  $h\nu = 10$  bis  $40 \text{ eV}$  beträgt näherungsweise  $R_{Ag} = 10\%$  [153].

Das Spektrum zeigt zwischen  $h\nu = 20,3 \text{ eV}$  (17. HH) bis  $41,9 \text{ eV}$  (35. HH) verschiedene HH des einfallenden infraroten Laserlichts (IR-Laser) von  $1,2 \text{ eV}$  ( $\lambda = 1041 \text{ nm}$ , Tab.3.1). Die maximale Intensität am Detektor beträgt  $1,2 \cdot 10^4$  Ereignisse/s bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$ . Anhand von  $R_{Ag}$  und der Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit von Photonen  $\epsilon_{h\nu} = 10\%$  [154] wird ein maximaler Photonenfluss von  $1,2 \cdot 10^6$  Photonen/s bestimmt. Bei gegebenem  $f_{rep} = 0,7 \text{ MHz}$  entspricht dies einer Zahl von etwa 2 Photonen pro Puls.

Wird statt Ar das Edelgas Xe ( $p_{back} = 5 \text{ bar}$ ) zur Erzeugung der HH verwendet, so verschiebt das gesamte Photonenenergiespektrum zu niedrigeren  $h\nu$  von  $15,4 \text{ eV}$  (13. HH) bis  $29,8 \text{ eV}$  (25. HH) (Abb.4.1(c)). Dabei nimmt unterhalb  $h\nu = 14 \text{ eV}$  die Transmission des toroidalen Monochromatorgitters signifikant ab [69]. Aufgrund des im Vergleich zu Ar stark ansteigenden Photonenflusses bei Xe, kann dieser nur indirekt über die Zahl der Photoelektronen im Winkelbereich von  $\pm 1,5^\circ$  bzw.  $0,03\%$  des kompletten Raumwinkels von  $2\pi$  bestimmt werden (Abb.4.1(d)). Zur Abschätzung des Photonenflusses wird zum einen

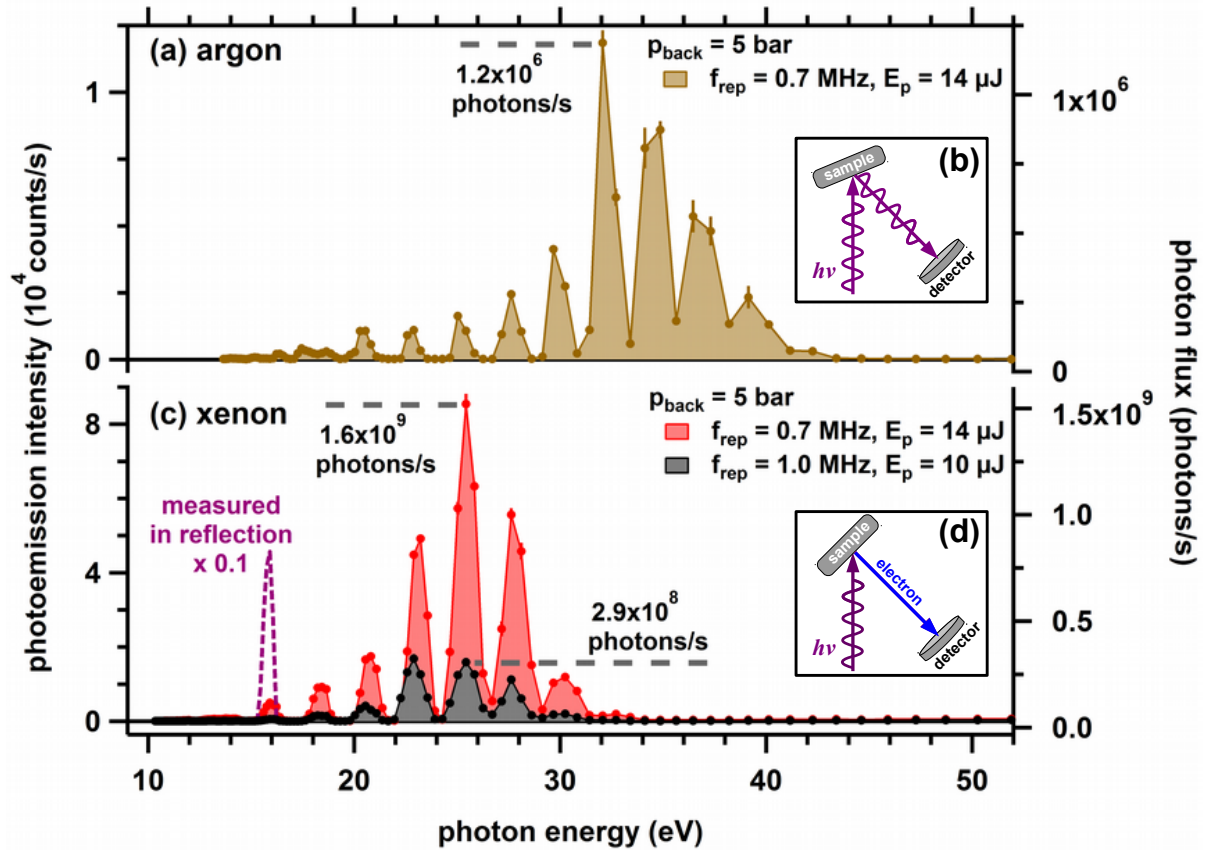


Abbildung 4.1: (a,c) Photonenenergiespektrum erzeugt mit Ar (a) und Xe (c) [69]. (b,d) Messgeometrie zur Bestimmung des Photonenflusses. In (b) wird das unter  $22,5^\circ$  einfallende Licht mit Ag(001) als Spiegel auf den Detektor reflektiert. In (d) fällt das Licht unter  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen ein und die Photoemissionsintensität bei senkrechter Emission der Photoelektronen aus der Oberfläche wird gemessen. Zum Vergleich ist in (c) zusätzlich die reflektierte Lichtintensität für  $h\nu = 15,4\text{ eV}$  angegeben (gestrichelt).

die Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit der Elektronen am Detektor von  $\epsilon_e = 50\%$  verwendet [155]. Andererseits wird für Xe bei  $h\nu = 15,4\text{ eV}$  zusätzlich zur Photoelektronenintensität die reflektierte Lichtintensität (gestrichelte Kurve in Abb.4.1(c)) bestimmt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses dieser beiden Intensitäten sowie von  $R_{Ag}$ ,  $\epsilon_{h\nu}$  und  $\epsilon_e$  ergibt sich für Xe bei  $h\nu = 25,1\text{ eV}$  ein maximaler Photonfluss von  $1,6 \cdot 10^9$  Photonen/s (Abb.4.1(c)), was einer Zahl von etwa 2200 Photonen pro Puls entspricht.

Zusätzlich ist in Abb.4.1(c) das für eine reduzierte Ausgangsleistung von  $P_{pump} = 10\text{ W}$  bei erhöhter  $f_{rep} = 1,0\text{ MHz}$  ( $E_p = 10\ \mu\text{J}$ ) gemessene Photonenenergiespektrum dargestellt (schwarz). Der maximale Photonfluss beträgt nur noch  $2,9 \cdot 10^8$  Photonen/s bzw. 290 Photonen pro Puls ( $h\nu = 25,1\text{ eV}$ ).

**Erklärung der Abhängigkeit vom Erzeugungsmedium:** Im direkten Vergleich von Xe mit Ar bei gleichem  $p_{back}$ ,  $f_{rep}$  und  $E_p$  ist die maximale Photonenergie  $h\nu_{max}$  um  $12\text{ eV}$  ( $h\nu_{max,Ar} = 42,0\text{ eV}$  und  $h\nu_{max,Xe} = 29,9\text{ eV}$ ) niedriger, während der absolute Photonfluss um fast vier Größenordnungen höher ist ( $9,5 \cdot 10^3$  bei  $h\nu = 25,1\text{ eV}$ ).

Im HHG-Prozess ist die maximale Photonenergie durch Gl.2.3 gegeben [85]. Da die über das oszillierende elektromagnetische Feld auf das Elektron übertragene mittlere Energie

pro Laserperiode  $U_P$  unabhängig von der Wahl des Edelgases ist (Gl.2.2 [73]), resultiert der Unterschied in  $h\nu_{max}$  zwischen Ar und Xe von 12 eV in Abb.4.1 qualitativ aus dem Unterschied in  $I_P$  von 3,7 eV ( $I_{P,Ar} = 15,8$  eV [156] und  $I_{P,Xe} = 12,1$  eV [157]).

Darüber hinaus wird in Abs.2.1 der HHG-Prozess in die drei Schritte Tunnelionisation, Bewegung des freien Elektrons im oszillierenden elektromagnetischen Laserfeld und Rekombination dieses Elektron mit dem ionisierten Atom unter Erzeugung der HH unterteilt [72, 80, 158]. In guter Näherung beschreibt  $I_P$  die Höhe der Barriere im ersten Schritt der Tunnelionisation [80, 159]. Der Unterschied im Photonenfluss durch  $I_P$  wird anhand der Ionisationsrate  $\omega_i$  abgeschätzt [74, 84], welche mithilfe der Ammosov-Delone-Krainov-Theorie (ADK-Theorie [80, 159, 160]) berechnet wird. Zur Abschätzung wird die maximale Intensität am Ort der Erzeugung der HH im Fokus des IR-Lasers mit  $2,1 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> verwendet (Abschätzung anhand Gl.3.2 mit Strahldurchmesser im Fokus  $d = 17$   $\mu$ m (FWHM), Energie  $E_P = 14$   $\mu$ J und zeitlichen Länge von  $\Delta t = 292$  fs pro Laserpuls (Intensitätspulslänge aus Tab.3.1)). Als Ergebnis ergibt sich ein relatives Verhältnis von Xe zu Ar von  $1,5 \cdot 10^5$  ( $\omega_{i,Xe} = 9 \cdot 10^7$  1/s,  $\omega_{i,Ar} = 6 \cdot 10^2$  1/s), welches mit dem experimentellen Verhältnis im Photonenfluss zwischen Ar und Xe von etwa  $10^4$  ( $h\nu = 25,1$  eV) qualitativ vergleichbar ist.

Neben dem Ionisationspotential  $I_P$  ändert sich bei einem Wechsel von Ar zu Xe auch die Polarisierbarkeit  $\alpha$  [122] und damit einhergehend der Brechungsindex  $n$  des Erzeugungsmediums [161]. Im Experiment resultiert der gemessene Photonenfluss aus der Überlagerung der an verschiedenen Atomen erzeugten HH (Abs.2.1) [88]. Die Änderung von  $n$  beim Wechsel von Ar zu Xe führt zu einer veränderten Phasenanpassung, da im Gegensatz zum atomaren und geometrischen Anteil ( $\Delta k_a$  und  $\Delta k_g$ ) die Beiträge durch die optische Dispersion im *ionisierten* bzw. *neutralen* Medium ( $\Delta k_i$  und  $\Delta k_n$ ) von dem Brechungsindex  $n$  abhängig sind (Abs.2.1) [88]. Anhand Ref.[86, 122] kann der von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  abhängige Unterschied im maximalen Photonenfluss von Xe zu Ar mit dem Faktor 10 abgeschätzt werden ( $h\nu = 25$  eV,  $\lambda_{IR} = 1064$  nm, Strahldurchmesser im Fokus  $40$   $\mu$ , Intensität im Fokus  $\approx 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> und  $p_{back} = 19$  mbar). Insgesamt resultiert damit der experimentelle Unterschied im Photonenfluss zwischen Ar und Xe von etwa  $10^4$  qualitativ aus der sich mit  $I_P$  ändernden Wahrscheinlichkeit der Tunnelionisation und der von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Erzeugungsmediums abhängigen Phasenanpassung.

**Vergleich der Effizienz verschiedener Photoemissionsexperimente:** Aus experimenteller Sicht ist in Photoemissionsexperimenten statt dem absoluten Photonenfluss vielmehr die Zahl der Photoelektronen pro Sekunde für die Effizienz eines Photoemissionsaufbaus entscheidend. In der Abb.4.2(a) sind verschiedene auf gepulsten Lichtquellen basierende Photoemissionsexperimente hinsichtlich der Anzahl an emittierten Photoelektronen pro Sekunde und der Repetitionsrate charakterisiert. Dabei werden HHG-basierte Photoemissionsexperimente [69, 70, 92, 162–165] mit denen verglichen, die mittels Synchrotronstrahlung [166–168] bzw. UV-Laser [169–171] betrieben werden.

Aus der Detektionsnachwahrscheinlichkeit der Elektronen am Detektor  $\epsilon_e$  und der gemes-

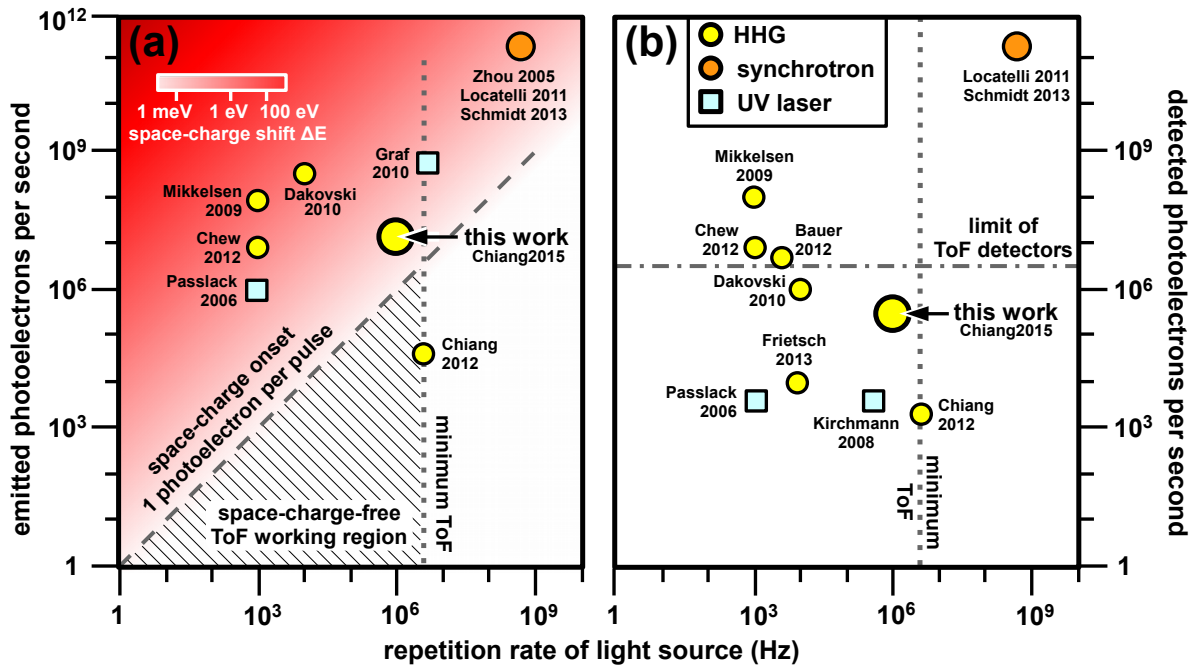


Abbildung 4.2: (a,b) Vergleich verschiedener Photoemissionsexperimente betrieben mit einer HHG-basierten Lichtquelle [69, 70, 92, 162–165], Synchrotronstrahlung [166–168] oder einem UV-Laser [169–171] anhand der (a) emittierten und (b) detektierten Photoemissionsrate als Funktion der Repetitionsrate der Lichtquelle [69]. In (a) entspricht die Farbskala der durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den emittierten Photoelektronen abgeschätzten Energieverschiebung  $\Delta E$  (Strahldurchmesser auf der Probe  $50 \mu\text{m}$ ) [172, 173], die erst oberhalb der diagonalen Linie einsetzt. Die maximale Repetitionsrate aufgrund der zeitlichen Unterscheidung der Elektronen des  $n$ -ten und  $(n + 1)$ -ten Pulses [129] sowie die maximale Intensität eines Channelplate-basierten Delay-Line-Detektors [129] sind angegeben (vertikale bzw. horizontale Linie).

senen Zahl von Photoelektronen/s im Raumwinkelbereich von  $0,03\%$  von  $2\pi$  wird nachfolgend die Gesamtzahl der in  $2\pi$  emittierten Photoelektronen pro Sekunde für Xe bei  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  und  $f_{rep} = 1,0 \text{ MHz}$  abgeschätzt. Unter Vernachlässigung einer Abhängigkeit vom Emissionswinkel ergibt sich  $10^8$  Elektronen/s. Wird im Gegensatz dazu eine Verteilung der Elektronen gemäß  $\cos(\theta)$  angenommen ( $\theta = 0$  entlang Spektrometerachse), so folgt  $5,4 \cdot 10^5$  Elektronen/s.

Anhand dieser beiden Abschätzungen kann mithilfe des maximalen Photonenflusses von  $2,9 \cdot 10^8$  Photonen/s aus Abb.4.1(c) (Xe,  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$ ,  $f_{rep} = 1,0 \text{ MHz}$ ) die Zahl der emittierten Elektronen pro einfallendem Photon mit  $0,34$  bzw.  $0,2 \cdot 10^{-2}$  berechnet werden. Beide Werte weichen deutlich vom Vergleichswert von  $0,1$  [174] ab und werden deshalb jeweils als obere bzw. untere Grenze für die Zahl der emittierten Elektronen pro Sekunde interpretiert. Für den Vergleich in Abb.4.2(a) wird deshalb die Gesamtzahl an emittierten Elektronen pro Sekunde aus dem Photonenflusses aus Abb.4.1(c) (Xe,  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$ ,  $f_{rep} = 1,0 \text{ MHz}$ ) und der Zahl an emittierten Elektronen pro Photon aus Ref.[174] mit  $2,9 \cdot 10^7$  Elektronen/s abgeschätzt.

Vor dem Vergleich verschiedener Photoemissionsexperimente müssen wesentliche Limits diskutiert werden. Zum einen dürfen im Fall der ToF-Spektroskopie Elektronen des  $n$ -

ten Pulses zeitlich nicht mit denen des  $(n + 1)$ -ten Pulses überlappen [129]. Um dies zu gewährleisten, existiert abhängig vom Flugzeitunterschied zwischen schnellen und langsamen Elektronen von näherungsweise 200 ns (WAM,  $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$ ,  $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$ , Abb.3.8) ein minimaler zeitlicher Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Pulsen von 250 ns bzw. eine maximale Repetitionsrate von 4 MHz (vertikale Linie in Abb.4.2(a)) [92].

Andererseits muss im Fall eines mit gepulster Lichtquelle betriebenen Photoemissions-experiments berücksichtigt werden, dass es bei einer zu hohen Zahl an Photoelektronen pro einzelnen Puls aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander zu einer Energieverschiebung  $\Delta E$  in der kinetischen Energie der detektierten Elektronen kommt [173]. Dieser Raumladungseffekt setzt oberhalb des Grenzfalles von einem Photoelektron pro Puls ein (diagonale Linie in Abb.4.2(a)). Da im Experiment die zeitliche Länge des Lichtpulses  $\Delta t_{h\nu}$  im Vergleich zur Gesamtflugzeit der Elektronen zum Detektor vernachlässigbar ist (Vgl. von 292 fs als FWHM des Lichtpulses aus Tab.3.1 mit 150 bis 350 ns für WAM mit  $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$  und  $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$  aus Abb.3.8), ist nach Ref.[173] der mittlere Abstand der Elektronen in einem Puls nur von der Gesamtzahl der Photoelektronen und von dem Strahldurchmesser  $d_{h\nu}$  auf der Probenoberfläche abhängig und unabhängig von  $\Delta t_{h\nu}$ . Zur Abschätzung von  $\Delta E$  wurde deshalb das Modell aus Ref.[172] verwendet (angegebene Farbskala in Abb.4.2(a) unter der Annahme eines Strahldurchmessers auf der Probe von  $d_{h\nu} = 50 \mu\text{m}$ ).

Insgesamt definieren diese beiden Limits in Abb.4.2(a) einen dreieckigen Arbeitsbereich für die ToF-Spektroskopie mit dem optimalen Arbeitspunkt an dessen Spitze (schraffierte Fläche in (a)). Im Hinblick auf diesen Arbeitspunkt weisen mit Ausnahme der Ref.[92, 171] unabhängig von der Wahl der gepulsten Lichtquelle vergleichbare Photoemissionsexperimente entweder eine zu niedrige [162–164, 169] bzw. für ToF-Spektroskopie zu hohe Repetitionsrate [166–168] auf. Dabei handelt es sich bei Ref.[171] um ein mittels UV-Laser betriebenes Photoemissionsexperiment mit maximal  $h\nu = 5,9 \text{ eV}$ . Die Messung aus Ref.[92] erfolgte mit einem älteren Aufbau der Lichtquelle unter Verwendung eines Titan:Saphir-Lasers bei 4 MHz. Dadurch ist der Photonenfluss aufgrund der unterschiedlichen Parameter des zur Erzeugung genutzten Laserlichts ( $\lambda \approx 800 \text{ nm}$ ,  $E_P = 0,7 \mu\text{J}$  und einer Pulslänge von 45 fs [92]) um mehr als zwei Größenordnungen niedriger als der im aktuellen Aufbau [69].

Aus anwendungsorientierter Sicht ist es sinnvoller unterschiedliche Photoemissionsexperimente hinsichtlich der Zahl der detektierten Photoelektronen pro Sekunde zu diskutieren. Ein solcher Vergleich verschiedener Photoemissionsaufbauten [69, 92, 162–165, 167–170] in Abhängigkeit der Repetitionsrate und der detektierten Photoelektronenrate ist in Abb.4.2(b) dargestellt. Für den in dieser Arbeit vorgestellten Aufbau wird die in Abs.4.4.1 an Ag(001) verwendete maximale experimentelle Photoemissionsintensität von  $3 \cdot 10^5$  detektierten Elektronen/s bei  $h\nu = 22,7 \text{ eV}$  angegeben. Zusätzlich zu den diskutierten Limits ergibt sich bei der Detektion, um Schäden am Detektor zu vermeiden, eine maximale Intensität von  $3 \cdot 10^6$  Elektronen/s im Fall eines Channelplate-basierten Delay-



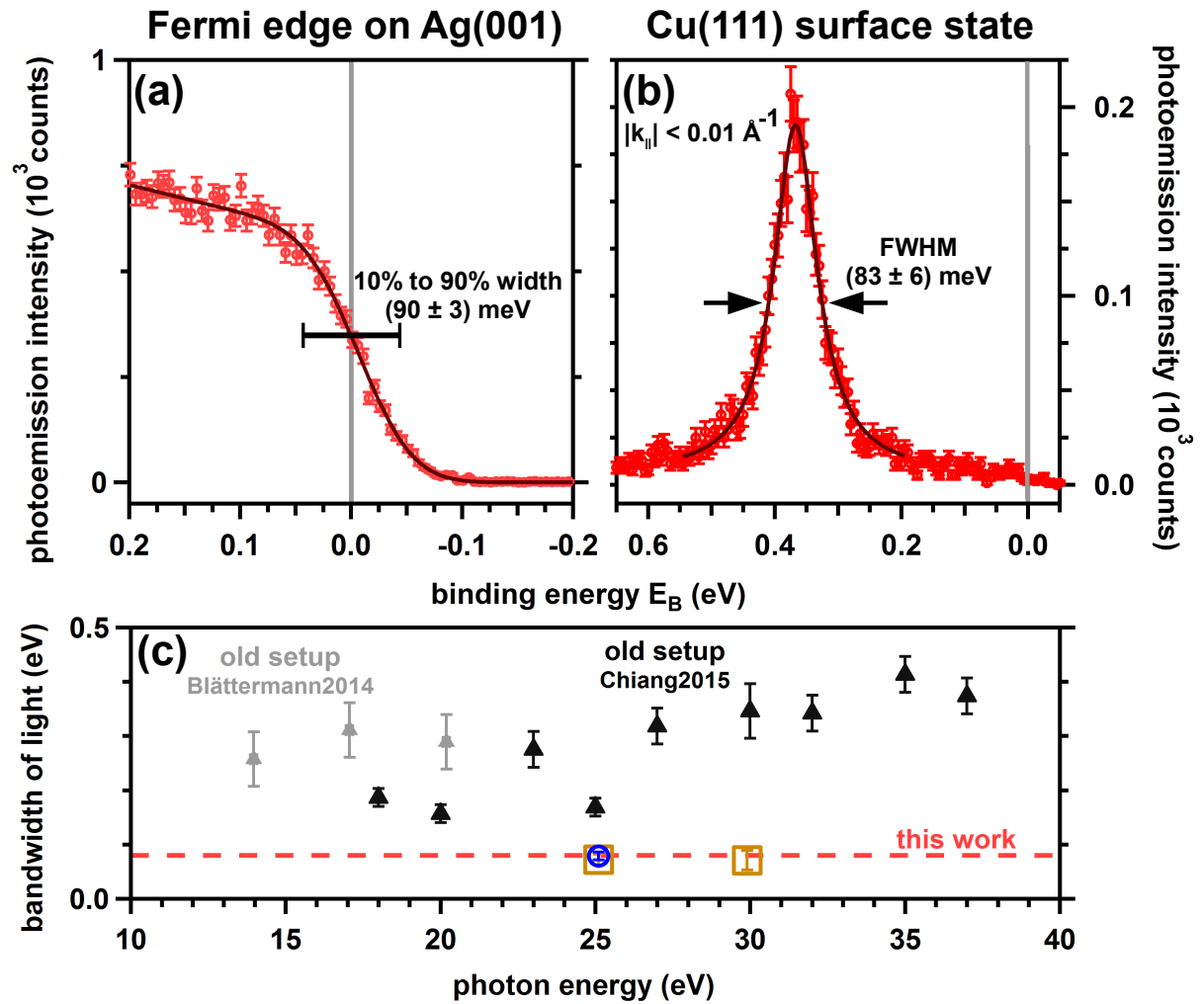


Abbildung 4.3: (a) Winkelintegriertes Spektrum der Fermi-Kante  $E_F$  von Ag(001) bei  $T = 120$  K (WAM,  $E_{kin}^{spec} = 19,75$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 3$  eV) und (b) winkelaufgelöstes Spektrum des Shockley-Oberflächenzustands von Cu(111) integriert über  $|\vec{k}_{||}| < 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  bei  $T = 300$  K (WAM,  $E_{kin}^{spec} = 20$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 2$  eV). In beiden Messungen fällt das  $p$ -polarisierte Licht mit  $h\nu = 25,1$  eV unter  $45^\circ$  zur Normalen der Oberfläche ein, welche parallel zur Spektrometerachse orientiert ist (Abb.4.1(d)). (c) Vergleich der Bandbreite des Lichts aus (a,b) mit den Ergebnissen aus Ref.[175] (grau) bzw. [70] (schwarz). Die Resultate des aktuellen Aufbaus anhand der Fermi-Kante von Ag(001) (blau, (a)) und des Shockley-Oberflächenzustands von Cu(111) (gelb, (b)) sind entsprechend gekennzeichnet.

Line-Detektors (DLD) (horizontale Linie in Abb.4.2(b)) [129].

Zusammenfassend ist anhand des optimalen Arbeitspunkts als Schnittpunkt aller drei Limits in Abb.4.2(b) der in dieser Arbeit vorgestellte Aufbau ideal geeignet für Photoemissionsexperimente im Labor. Zum einen resultiert dies aus der im Vergleich zu anderen HHG-Lichtquellen [162–165] höheren Repetitionsrate im MHz-Bereich. Andererseits wird der Vorteil des verwendeten DLD deutlich, der im entsprechenden Akzeptanzbereich die komplette zweidimensionale Impulsverteilung simultan misst und damit die Detektionseffizienz erhöht [129, 176].

**Energieauflösung:** Für Photoemissionsexperimente ist neben der Detektionsrate auch die Gesamtenergieauflösung des Experiments  $\Delta E_{exp}$  entscheidend. Dabei resultiert  $\Delta E_{exp}$

neben der spektrometerbedingten Energieauflösung  $\Delta E_{spec}$  aus der Bandbreite des Lichts  $\Delta E_{h\nu}$  [22, 92, 129]. Um die Bandbreite  $\Delta E_{h\nu}$  abzuschätzen, wird die Fermi-Kante von Ag(001) bei  $T = 120$  K und der Shockley-Oberflächenzustand von Cu(111) bei  $T = 300$  K untersucht. Beide Messungen wurden bei  $h\nu = 25,1$  eV durchgeführt, dabei fällt das  $p$ -polarisierte Licht jeweils wie in Abb.4.1(d) veranschaulicht unter  $45^\circ$  auf die Probe, deren Oberflächennormale entlang der Spektrometerachse verläuft. Die Einstellung des ToF-Spektrometers im WideAngleMode (WAM) von  $E_{kin}^{spec} = 19,75$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 3$  eV in Abb.4.3(a) bzw.  $E_{kin}^{spec} = 20$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 2$  eV in (b) wurde so gewählt, dass  $\Delta E_{spec}$  möglichst niedrig ist. Bei einer Flugzeitauflösung von 150 ps ergibt sich  $\Delta E_{spec} = 14$  meV bzw. 8 meV. Zusätzlich ist in beiden Fällen auch die intrinsische Breite  $\Delta E_{real}$  bekannt, die bei der Messung der Fermi-Kante bei  $T = 120$  K einem Wert von 42 meV (10%-90%-Breite) und für den Shockley-Oberflächenzustand von Cu(111) bei  $T = 300$  K 40 meV (FWHM [26]) entspricht.

Aus dem winkelintegrierten Photoemissionsspektrum in Abb.4.3(a) wird die experimentelle 10%-90%-Breite der Fermi-Kante an Ag(001) mit  $\Delta E_{exp} = (90 \pm 3)$  meV bestimmt (Abb.4.3(a)). Unter Berücksichtigung von  $\Delta E_{real}$  und  $\Delta E_{spec}$  beträgt die Bandbreite des Lichts  $\Delta E_{h\nu} = (79 \pm 7)$  meV. Im Vergleich ergibt sich anhand des winkelaufgelösten Spektrums des Shockley-Oberflächenzustands von Cu(111) bei  $h\nu = 25,1$  eV ein Wert von  $\Delta E_{h\nu} = (72 \pm 10)$  meV ( $\Delta E_{exp} = (83 \pm 6)$  meV in Abb.4.3(b)). In einer Messung am gleichen Oberflächenzustand wurde bei der Photonenenergie  $h\nu = 29,9$  eV ein Wert von  $\Delta E_{h\nu} = (71 \pm 18)$  meV bestimmt ( $\Delta E_{exp} = (83 \pm 12)$  meV und  $\Delta E_{spec} = 14$  meV für WAM mit  $E_{kin}^{spec} = 24$  eV,  $E_{pass}^{spec} = 3$  eV).

Die so ermittelten Werte der Bandbreite des Lichts  $\Delta E_{h\nu}$  sind in Abb.4.3(c) zusammen mit den Resultaten der Messungen der Fermi-Kante an Ag(001) aus Abs.4.4.1 [70] (schwarz) und den Ergebnissen aus Ref.[175] unter Verwendung eines Titan:Saphir-Lasers bei 4 MHz (grau) dargestellt. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus den Ref.[70, 175] wurde im Vorfeld der Resultate aus den Abb.4.3(a,b) ein zusätzlicher Spalt am Ausgang des Monochromators eingebaut (0,3 mm in der Streuebene, Abb.3.2(b)). Durch die räumliche Einschränkung der HH reduziert sich die energetische Bandbreite bei  $h\nu = 29,9$  eV von 300 meV aus Ref.[70] (schwarzes Dreieck in Abb.4.3(c)) auf etwa 70 meV (gelbes Viereck in Abb.4.3(c)). Dieses Resultat stimmt mit dem quantitativen Ergebnis anhand der Beugungsbedingung eines idealen toroidalen Gitters überein (Gl.3.3 [118]), da ein Unterschied von  $\pm 0,15$  eV bei  $h\nu = 29,9$  eV eine Verschiebung des Lichts an der Position des zusätzlichen Spalts von  $\pm 0,15$  mm in der Streuebene verursacht. Insgesamt wird anhand Abb.4.3(c) die energetische Bandbreite der HH im aktuellen Aufbau mit 80 meV angegeben (rote horizontale Linie).

**Vergleich des Photonenergiebereichs und der Bandbreite:** In diesem Abschnitt wird anhand von Abb.4.4 sowohl der erreichbare Photonenenergiebereich von 15,4 bis 41,9 eV als auch die energetische Bandbreite  $\Delta E_{h\nu} = 80$  meV mit den Ergebnissen anderer HHG-basierter Lichtquellen [69, 70, 92, 163–165, 177–189, 191] verglichen.

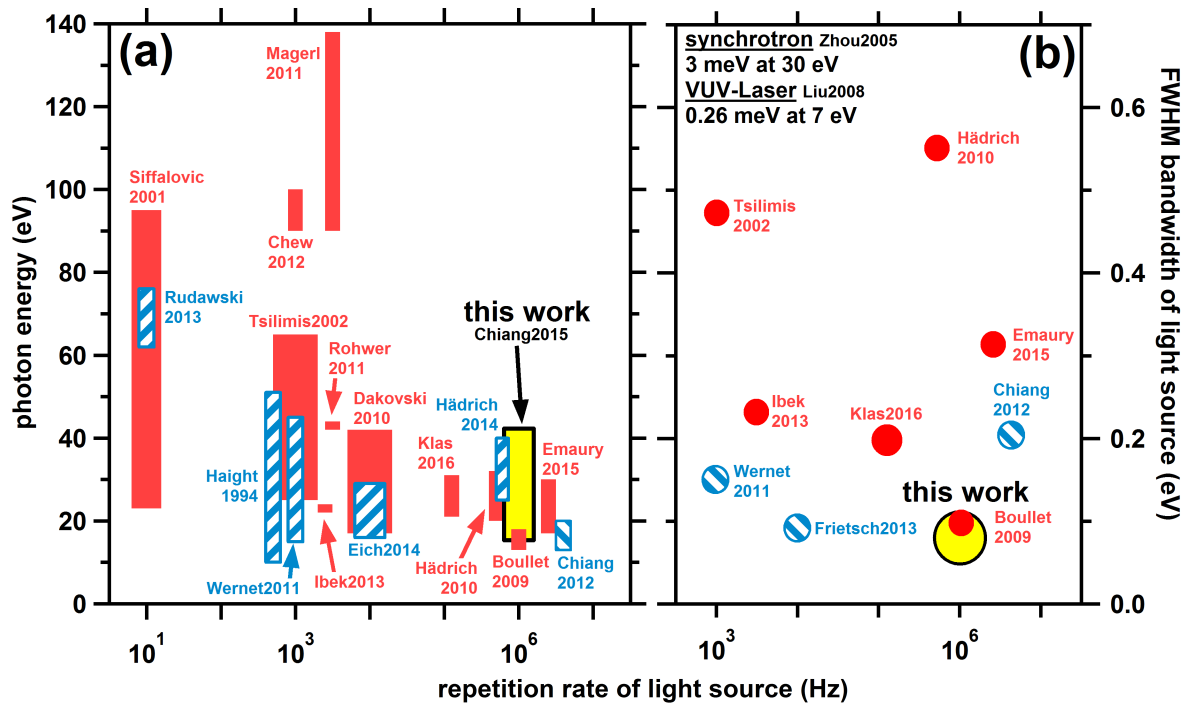


Abbildung 4.4: (a,b) Vergleich verschiedener HHG-basierter Lichtquellen anhand (a) des Photonenenergiebereichs [69, 70] und (b) der Bandbreite der Lichtquelle [69, 70, 92, 163–165, 177–189]. Zusätzlich ist in (b) die Bandbreite bei Verwendung von Synchrotronstrahlung [166] bzw. die eines UV-Lasers [190] angegeben.

Der Photonenenergiebereich von 15,4 bis 41,9 eV bietet zu HHG-Lichtquellen bei vergleichbaren Repetitionsraten im MHz-Bereich [180, 187, 188, 191] einen um den Faktor 2 größeren Energiebereich. Nichtsdestotrotz ist dieser Aufbau hinsichtlich der  $h\nu_{max}$  gegenüber HHG-Experimenten bei  $f_{rep} = 1$  kHz wie in Ref.[179, 181] mit  $h\nu = 24$  bis 65 eV bzw. 90 bis 140 eV im Nachteil. Die höhere  $h\nu_{max}$  resultiert dabei einzig aus dem Unterschied in der Pulsenergie  $E_P$  zwischen kHz- und MHz-Lasersystemen, da kHz-Lasersysteme bei konstanter Ausgangsleistung  $P_{pump} = 10$  W mit einer um den Faktor 1000 niedrigeren Repetitionsrate eine um diesen Faktor höheren Wert für  $E_P$  ermöglichen [179, 181]. Da sich mit erhöhtem  $E_P$  auch die vor der Rekombination durch das elektrische Feld auf das Elektron übertragene Energie  $U_P$  erhöht [85], sind experimentell größere Werte für  $h\nu_{max}$  möglich (Gl.2.3). Heutzutage wiegt der experimentelle Aufwand, um bei  $f_{rep} = 1$  MHz  $E_P \geq 100 \mu\text{J}$  zu erreichen, noch nicht den Nachteil der erschwerten Bedienbarkeit auf [192].

Analog zum Photonenenergiebereich werden in Abb.4.4(b) verschiedene HHG-basierte Lichtquellen [70, 92, 163, 165, 179–184, 186, 188, 189, 191] anhand der energetischen Bandbreite und der Repetitionsrate charakterisiert. Im gesamten Bereich von 1 kHz bis 1 MHz ist der Wert von  $E_{h\nu} = 80$  meV der in der vorliegenden Arbeit entwickelte HHG-Lichtquelle niedriger als der minimale Wert von 100 meV vergleichbarer HHG-Lichtquelle [163, 165, 186, 189, 191]. Allgemein beträgt die Bandbreite in Ref.[189] etwa 200 meV, durch das Ausnutzen einer Fano-Resonanz im Absorptionsspektrum von Ar kann für

$h\nu = 26,65 \text{ eV}$  ein Wert unterhalb  $50 \text{ meV}$  erreicht werden [189].

**Zusammenfassung:** Die in dieser Arbeit vorgestellte HHG-Lichtquelle stellt eine einfache und kompakte Möglichkeit dar, ToF-Spektroskopie im Labor für Photoemissionsexperimente zu nutzen. Im direkten Vergleich zu anderen HHG-basierten Lichtquellen im MHz-Bereich ist dieser Aufbau sowohl im absoluten Photonenfluss mit  $2 \cdot 10^9$  Photonen/s als auch im experimentell zugänglichen Energiebereich  $h\nu = 15,4$  bis  $41,9 \text{ eV}$  und der Bandbreite des Lichts von  $80 \text{ meV}$  führend.

Im Vergleich zur Alternative des UV-Lasers ist die energetische Bandbreite der HHG-Lichtquelle mit  $80 \text{ meV}$  deutlich höher als die eines UV-Lasers von  $0,26 \text{ meV}$  [190] bzw. im  $\text{neV}$ -Bereich [22]. Auch der absolute Photonenfluss ist im Fall eines UV-Lasers um mehrere Größenordnungen höher ( $\approx 10^8$ ) [190]. Im Gegensatz dazu ist die wählbare Photonenenergie im Bereich bis  $h\nu \leq 7 \text{ eV}$  [22, 190] deutlich niedriger als die der HHG-Lichtquelle, weshalb der in der Photoelektronenspektroskopie detektierbare Energiebereich der Elektronen stark eingeschränkt ist.

Eine andere Alternative stellt die Nutzung von Synchrotronstrahlung dar, welche aufgrund des höheren Photonflusses von mehr als 3 Größenordnungen bzw. der erhöhten Repetitionsrate  $f_{rep} = 500 \text{ MHz}$ , des größeren Bereichs von  $h\nu = 15 \text{ eV}$  bis mehrere  $\text{keV}$  sowie der niedrigeren energetischen Bandbreite von  $3 \text{ meV}$  der HHG-Lichtquelle deutlich überlegen ist [166]. Allerdings ist die Messzeit auf nur wenige Wochen begrenzt, was vor allem im Hinblick auf mehrwöchige DPE-Experimente ein nicht vernachlässigbarer Nachteil ist. Zusätzlich dazu war bis 2015 ToF-Spektroskopie nur in einem Spezialmodus bei stark reduzierter  $f_{rep}$  von 1 bis  $5 \text{ MHz}$  möglich [168, 193–196]. Diese Einschränkung fällt jedoch durch die Entwicklung eines MHz-Lichtchoppers ( $f_{rep} = 1,25 \text{ MHz}$  im Dauerbetrieb) weg [197].

## 4.2 Strahlprofil und Pulslänge

In diesem Abschnitt wird die HHG-Lichtquelle bzgl. des Strahldurchmessers  $d_{HHG}$  und der zeitliche Pulslänge  $t_{HHG}$  am Ort der zu untersuchenden Oberfläche charakterisiert. Dabei wird vor allem  $\Delta t_{HHG}$  entscheidend durch das toroidale Gitter beeinflusst [198].

In Abs.3.1 wurde unter Vernachlässigung der differentiellen Pumpstufen bzw. des Austrittspalts der HHG-Lichtquelle (Abb.3.2) der Lichtdurchmesser des Ausgangslasers  $d_{IR}$  an der Position der Probe mit  $d_{IR} = 0,3 \text{ mm}$  bestimmt. Zur Abschätzung des Strahldurchmessers der HH auf der Probe  $d_{HHG}$  wird nachfolgend  $d_{HHG}$  durch  $d_{IR}/\sqrt{q}$  abgeschätzt [199]. Das Ergebnis ist in Abb.4.5(a) dargestellt (schwarze Kurve). Dabei beträgt  $d_{HHG} = 70 \mu\text{m}$  bei  $h\nu = 23 \text{ eV}$  und  $60 \mu\text{m}$  bei  $h\nu = 32 \text{ eV}$ .

Um diese Abschätzung experimentell zu überprüfen, wurde die Photoemissionsintensität als Funktion der Verschiebung der Probe relativ zum Licht gemessen. Der Verlauf entspricht einer verbreiterten Stufenfunktion, da die Photoemissionsintensität in Relation zur Größe des Lichtdurchmessers beim Übergang von Probenoberfläche zum Probenhal-

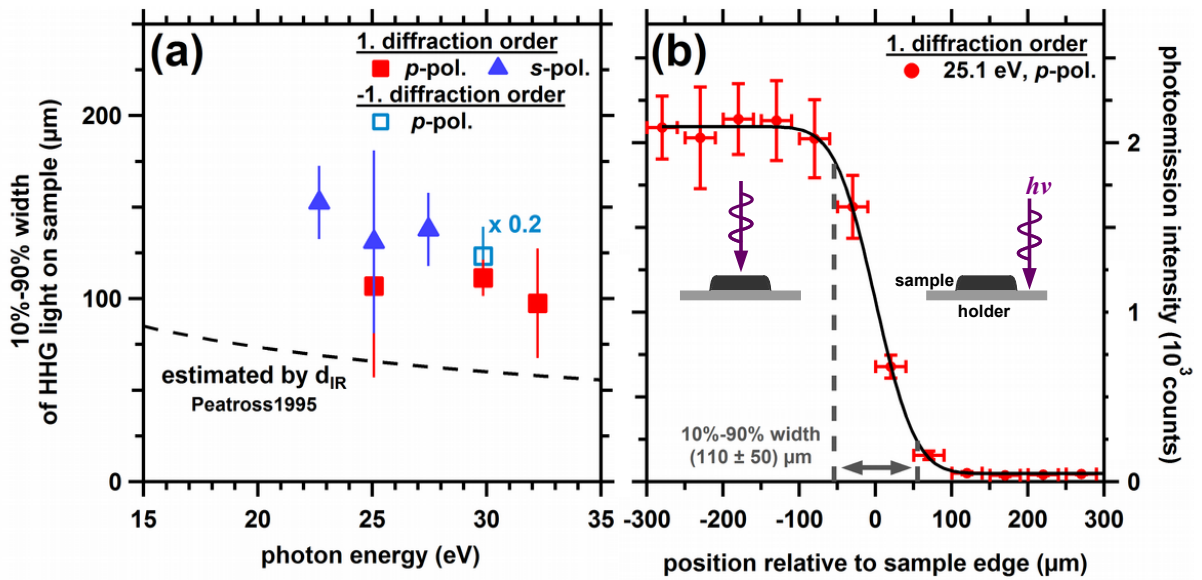


Abbildung 4.5: (a) Experimenteller Strahldurchmesser der HH an der Position der Probe in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$ . Der Strahldurchmesser in -1.Beugungsordnung (offenes Viereck) wird gegenüber denen in 1.Beugungsordnung mit dem Faktor 0,2 skaliert. Zusätzlich dazu ist der anhand Ref.[199] berechnete  $d_{HHG}$  der  $q$ -ten HH angegeben ( $d_{HHG} = d_{IR}/\sqrt{q}$ , schwarze Kurve). (b) Photoemissionsintensität an Cu(111) bei  $h\nu = 25,1$  eV für  $p$ -polarisiertes Licht als Funktion der Probenposition. Die Grenzfälle, in denen die HH entweder nur auf die Probenoberfläche bzw. den Probenhalter trifft, sind dargestellt.

ter abnimmt (Abb.4.5(b)). Die experimentellen Ergebnisse sind in Abb.4.5(a) zusätzlich dargestellt und  $d_{HHG}$  beträgt  $150 \mu\text{m}$  bei  $h\nu = 23$  eV bzw.  $100 \mu\text{m}$  bei  $h\nu = 32$  eV. Das experimentelle Ergebnis stimmt damit qualitativ mit der  $d_{IR}/\sqrt{q}$ -Abhängigkeit überein. Einerseits ist in diesem Vergleich zu beachten, dass die experimentellen Werte stark von dem Verlauf der Probenkante selbst abhängig sind und damit nur die obere Grenze für  $d_{HHG}$  darstellen. Andererseits wurde in der Abschätzung von  $d_{HHG}$  mittels  $d_{IR}/\sqrt{q}$  weder für die achromatische Linse noch für den Monochromator die Beugungsgrenze in der Fokussierung berücksichtigt (Gl.3.1).

Experimentell existiert ein Unterschied zwischen der Beugung in 1. und -1.Ordnung. Zur Veranschaulichung ist bei  $h\nu = 29,9$  eV der Wert von  $d_{HHG} = 620 \mu\text{m}$  in -1.Beugungsordnung um den Faktor 6 größer als der in 1.Beugungsordnung ( $d_{HHG} = 110 \mu\text{m}$ ). Standardmäßig werden deshalb experimentell nur HH in 1.Beugungsordnung verwendet.

Die zeitliche Verbreiterung des HH-Pulses  $\Delta t_{HHG}$  kann anhand der energetischen Bandbreite aus Abb.4.3 durch die transform-limitierte Pulslänge unter der Annahme eines Gauß-förmigen Verlaufs der zeitlichen Intensität abgeschätzt werden [70, 112, 200]. Das Ergebnis für die HH liegt im Bereich von 5 bis 35 fs [70], dabei wird in dieser Betrachtung die zeitliche Breite des zur Erzeugung verwendeten IR-Lasers nicht berücksichtigt.

Experimentell wird die zeitliche Breite der HH signifikant durch das zur Auswahl der HH verwendete Gitter beeinflusst [198]. Da in der Beugungsgeometrie die Wellenfront der HH gegenüber der Ausbreitungsrichtung verkippt ist, ergibt sich als Konsequenz davon

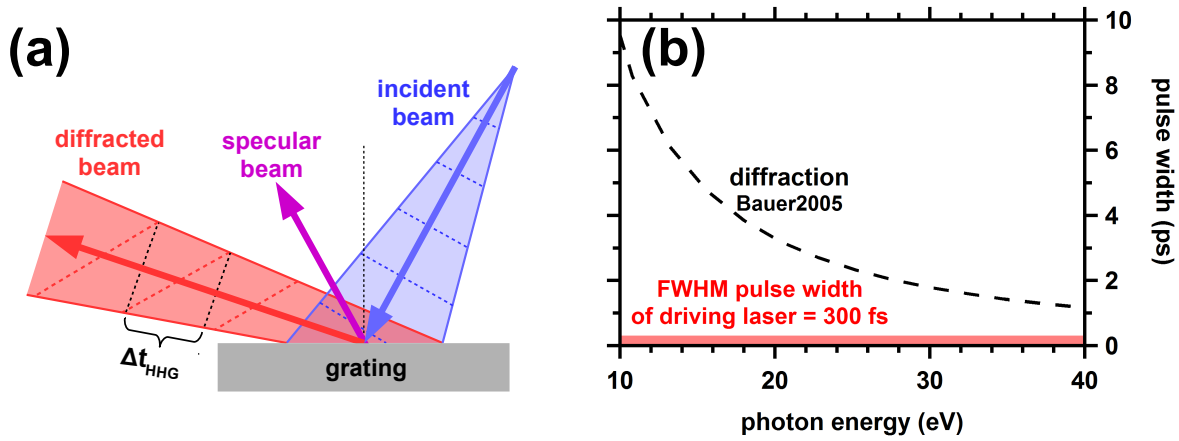


Abbildung 4.6: (a) Ursprung der zeitlichen Verbreiterung der HH infolge der Beugung an einem Gitter aus Ref.[198]. In der Beugungsgeometrie wird die Wellenfront der HH gegenüber der Ausbreitungsrichtung verkippt und als Konsequenz davon ergibt sich aus dem Laufzeitunterschied eine zeitliche Verbreiterung der HH [198]. (b) Berechnete zeitliche Verbreiterung der HH infolge der Beugung am Gitter des Monochromators [198]. Die zeitliche Breite des zur Erzeugung verwendeten IR-Lasers ist angegeben (FWHM der Intensitätspulslänge).

aus dem Laufzeitunterschied eine zeitliche Verbreiterung der HH (Abb.4.6(a)) [198]. Anhand des Strahldurchmessers des Ausgangslasers auf dem Gitter  $d_{IR} = 18,4\text{ mm}$  kann der Lichtdurchmesser der  $q$ -ten HH auf dem Gitter mit  $d_{IR}/\sqrt{q}$  [199] und daraus die zeitliche Verbreiterung  $\Delta t_{HHG}$  [198] berechnet werden. Das Ergebnis ist in Abb.4.6(b) dargestellt (schwarz). Im Photonenenergiebereich von  $h\nu = 20$  bis  $35\text{ eV}$  beträgt  $\Delta t_{HHG} = 3$  bis  $1\text{ ps}$ . Insgesamt ist somit die Anwendung der HH mit einem Gittermonochromator in der zeitaufgelösten Photoemissionsspektroskopie auf die ps-Zeitskala eingeschränkt. Zur Verbesserung könnte ein zweites Gitter verwendet werden, mit dessen Hilfe sich der Laufzeitunterschied nach dem ersten Gitter kompensieren lässt [201, 202]. Die momentane Auflösung  $\Delta t_{HHG} = 1\text{ ps}$  ist jedoch ausreichend, um die Dynamik von Elektronen in Halbleitern [203], der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung [204, 205] oder des Ladungstransfers an Metall-Isolator-Übergängen [206, 207] zu untersuchen.

### 4.3 Abhängigkeit von Parametern der Erzeugung

Aus der Abhängigkeit des Photonennflusses von den Parametern der Erzeugung lassen sich Rückschlüsse auf den Erzeugungsprozess selbst ziehen [88, 122, 199, 208]. Dafür ist in Abb.4.7(a) die gemessene experimentelle Photoemissionsintensität als Funktion des Ausgangsdruck  $p_{back}$  an der Kapillaren für  $h\nu = 29,9\text{ eV}$  bei Ar dargestellt. Analog zur Abb.4.1(b) wurde das Licht unter einem Winkel von  $22,5^\circ$  zur Normalen der Oberfläche mithilfe der Cu(111)-Oberfläche als Spiegel auf den Detektor reflektiert. Unter Berücksichtigung der Reflektivität der Cu(111)-Oberfläche im Bereich von  $h\nu = 20$  bis  $30\text{ eV}$  von  $R_{Cu} = 5\%$  [153] und der Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit der Photonen am Detektor  $\epsilon_{h\nu} = 10\%$  [154], entspricht die maximale Photoemissionsintensität

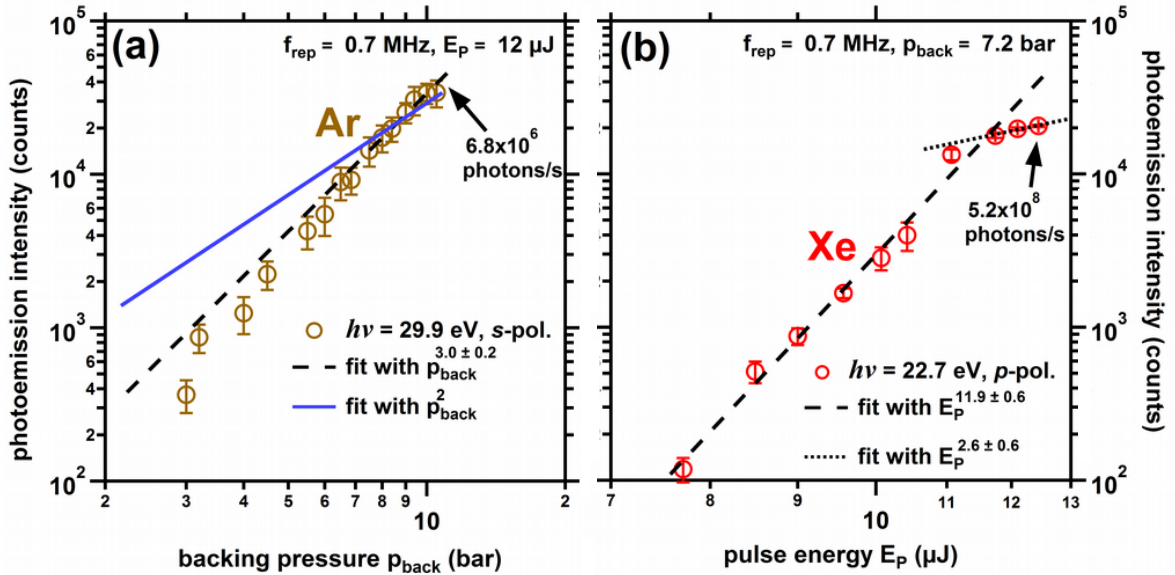


Abbildung 4.7: (a) Doppelt logarithmische Darstellung der Photoemissionsintensität von Cu(111) als Funktion des Drucks an der Kapillare  $p_{back}$  bei  $h\nu = 29,9$  eV. Die durchgezogene Kurve entspricht der Anpassung mit  $p_{back}^h$  für den festen Wert  $h = 2$  im Idealfall  $p_{back}$ -unabhängiger Phasenanpassung. Zusätzlich ist die Anpassung der experimentellen Daten mit  $p_{back}^h$  für  $h = 3,0 \pm 0,2$  angegeben (gestrichelt). (b) Doppelt logarithmische Darstellung der Photoemissionsintensität von Cu(111) als Funktion der Pulsenergie  $E_P$  des Ausgangslasers. Die Anpassung mit  $E_P^h$  bei niedrigeren  $E_P \leq 11$   $\mu$ J entspricht  $h = 11,9 \pm 0,6$  (gestrichelt) und ist oberhalb  $E_P = 11$   $\mu$ J deutlich abgeschwächt ( $h = 2,6 \pm 0,6$ , gepunktet).

aus Abb.4.7(a) einem Photonenfluss von  $6,8 \cdot 10^6$  Photonen/s. Insgesamt wird anhand Abb.4.7(a) deutlich, dass mit steigendem  $p_{back}$  auch der Photonenfluss ansteigt. Quantitativ kann die experimentelle Abhängigkeit mit einem Potenzgesetz  $p_{back}^h$  für  $h = 3,0 \pm 0,2$  angepasst werden (gestrichelt).

Anhand Abb.4.7(a) wird damit deutlich, dass im Fall von Ar bei  $h\nu = 29,9$  eV die Bedingung optimaler Phasenanpassung ( $\Delta\vec{k} = 0$  in Abs.2.1) nicht erreicht wird. Im Idealfall  $\Delta\vec{k} = 0$  ist der gemessene Photonenfluss aufgrund der mit erhöhtem  $p_{back}$  steigenden Zahl der am Erzeugungsprozess beteiligten Atome direkt proportional zu  $p_{back}^h$  mit  $h = 2$  [88, 122, 209]. Da  $h > 2$  ist, steigt der Photonenfluss stärker an, als im Fall der optimalen Phasenanpassung zu erwarten wäre. Folglich verbessert sich mit steigendem  $p_{back}$  die Phasenanpassung [88, 209].

Darüber hinaus wird somit deutlich, dass eine Limitierung des Photonenflusses infolge der Absorption der HH im Erzeugungsmedium auszuschließen ist [208]. Der Einfluss durch Absorption wird nachfolgend anhand  $1/l_a = \sigma_I \cdot \rho_P$  mit  $l_a$  als Absorptionslänge abgeschätzt [89, 208]. Dabei bezeichnet  $\sigma_I$  den Ionisationswirkungsquerschnitt, welcher für Ar bei  $h\nu = 20$  bzw. 30 eV den Wert  $\sigma_I \approx 15$  bzw. 35 Mbarn aufweist (1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>) [210]. Die Gasdichte des Erzeugungsmediums  $\rho_P$  wird anhand der idealen Gasgleichung mit  $\rho_P = p_{back}/k_B T$  bestimmt ( $T = 300$  K) [211]. Bei  $p_{back} = 10$  bar ergibt sich  $l_a = 120$  bzw. 280  $\mu$ m bei  $h\nu = 20$  bzw. 30 eV. Da der Durchmesser der Kapillarenöffnung mindestens um den Faktor 4 kleiner als  $l_a$  ist ( $\varnothing = 20$  bis 30  $\mu$ m [121]), ist der Bereich, in dem die HH

erzeugt werden, nicht größer als  $3l_a$  (Absorptionslimit [89]).

Zur Charakterisierung des Erzeugungsprozesses mit Xe als Gasmedium wurde die unter einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  erzeugte Photoemissionsintensität als Funktion der Pulsenergie  $E_P$  gemessen (Abb.4.7(b),  $h\nu = 22,7$  eV). Unter Berücksichtigung der Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit der Elektronen am Detektor  $\epsilon_e = 50\%$  [155] sowie dem Verhältnis aus Photoemissions- zu reflektierter Lichtintensität von 50 kann ähnlich zu vorher der Photonenfluss bestimmt werden. Der maximale Photonenfluss tritt bei  $E_P = 12,4 \mu\text{J}$  auf und beträgt  $5,2 \cdot 10^8$  Photonen/s.

Anhand Abb.4.7(b) ist zu erkennen, dass mit steigendem  $E_P$  der Photonenfluss ansteigt. Die Abhängigkeit von  $E_P$  lässt sich quantitativ durch  $E_P^h$  mit  $h = 11,9 \pm 0,6$  angeben (gestrichelt). Das experimentelle Ergebnis ist damit quantitativ vergleichbar mit dem Resultat aus Ref.[212] für die 19-te HH ( $h\nu = 22,1$  eV) mit  $h = 13 \pm 1$  ( $\lambda = 1064$  nm, Strahldurchmesser im Fokus von  $40 \mu\text{m}$ ,  $p_{back} = 20$  mbar,  $\Delta t = 36$  ps). Darüber hinaus sättigt in Abb.4.7(b) oberhalb  $E_P > 11 \mu\text{J}$  der experimentelle Photonenfluss und entspricht  $E_P^h$  mit  $h = 2,6 \pm 0,6$  (gepunktet). Die Schwelle zwischen den beiden Abhängigkeiten in Abb.4.7(b) ist bei  $E_P = 11,5 \mu\text{J}$ . Die entsprechende Laserintensität wird als Sättigungsintensität bezeichnet, da die Ionisationswahrscheinlichkeit in diesem Fall nahezu 100% ist [122]. Für Xe beträgt die Sättigungsintensität anhand Ref.[122]  $1,2 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> ( $\lambda = 1064$  nm, Strahldurchmesser im Fokus von  $40 \mu\text{m}$ ,  $p_{back} = 190$  mbar). Im Gegensatz dazu entspricht der experimentellen Wert anhand Abb.4.7(b)  $1,7 \cdot 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> und ist damit quantitativ vergleichbar mit Ref.[122] (Gl.3.2 mit  $E_P = 11,5 \mu\text{J}$ , Strahldurchmesser  $d = 17 \mu\text{m}$  (FWHM) und  $\Delta t = 292$  fs (FWHM)). Insgesamt wird mithilfe Abb.4.7(b) deutlich, dass aufgrund des niedrigen Ionisationspotentials  $I_{P,Xe} = 12,1$  eV [157] der Anteil des *ionisierten* Gasmediums  $\Delta k_i$  bei hohen  $E_P$  in der Phasen Anpassung nicht vernachlässigbar ist (Gl.2.6 in Abs.2.1).

## 4.4 Proof-of-principle Photoemissionsexperimente

Um den breiten Anwendungsbereich des Photoemissionsaufbaus bestehend aus HHG-Lichtquelle und ToF-Spektrometer zu demonstrieren, wurden Proof-of-Principle-Photoemissionsexperimente durchgeführt. In den Abs.4.4.1 und 4.4.2 wird die Volumenbandstruktur von Ag(001) und im Abs.4.4.3 der Shockley-Oberflächenzustand von Cu(111) untersucht, da die elektronische Struktur von Edelmetallen theoretisch und experimentell schon umfangreich analysiert wurde [11, 22, 131, 213].

### 4.4.1 Volumenbandstruktur von Ag(001)

In Abb.4.8(a) sind die winkelintegrierten Photoemissionsspektren im Photonenenergiebereich von 17,9 bis 41,9 eV dargestellt [69, 70]. Die Spektren wurde jeweils im WAM-Modus in der in Abb.4.1(d) veranschaulichten Geometrie gemessen. Dabei wurde die Spektrometereinstellung  $E_{kin}^{spec}$  entsprechend mit ansteigender Photonenenergie  $h\nu$  erhöht, während



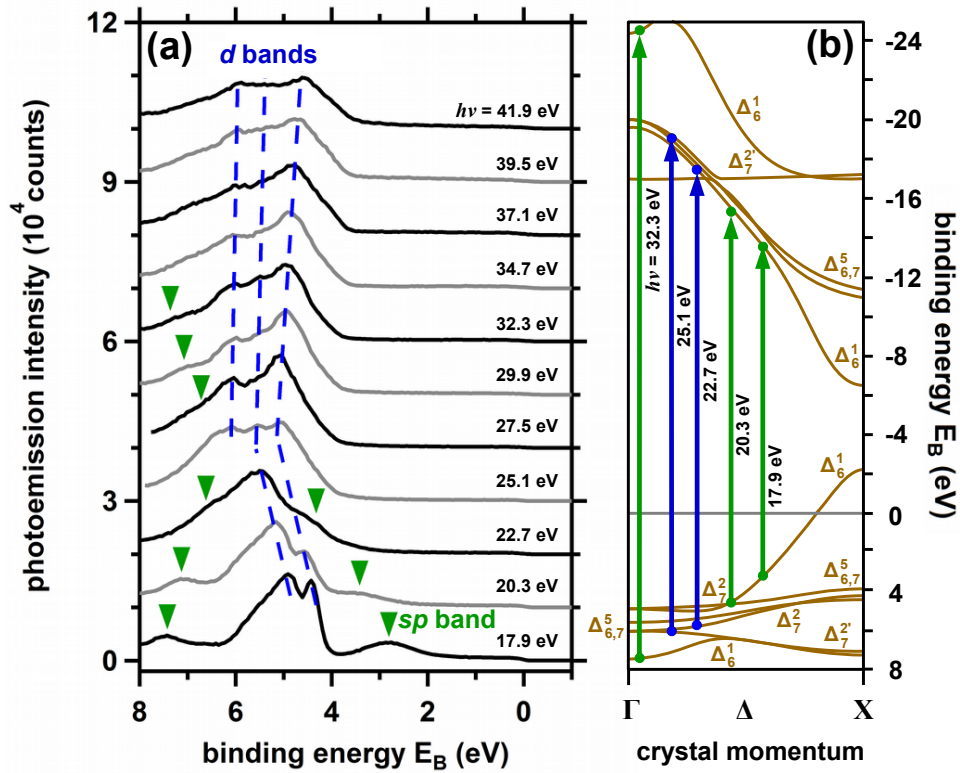


Abbildung 4.8: (a) Winkelintegrierte Photoemissionsspektren von Ag(001) im Energiebereich  $h\nu = 17,9$  bis  $41,9$  eV. Die Messgeometrie ist in Abb.4.1(d) dargestellt. Die verschiedenen Beiträge der  $d$ - und  $sp$ -Valenzbandelektronen sind markiert (blau bzw. grün) und werden anhand (b) mit der theoretischen Bandstruktur aus Ref.[11] verglichen.

im Gegensatz dazu  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV gewählt wurde. Zur Charakterisierung der Bänder ist in Abb.4.8(b) die anhand einer effektiven Ein-Teilchen-Beschreibung berechnete Bandstruktur von Ag entlang  $\Gamma$ -X dargestellt [11].

Die Hauptintensität zwischen den Bindungsenergien  $E_B = 4$  bis  $6$  eV kann jeweils den  $d$ -Elektronen zugeordnet werden (blaue Linien in Abb.4.8(a)). Zusätzlich dazu kommt es für  $h\nu = 17,9$  eV bei  $E_B = 3$  und  $7$  eV zu einem resonanten Übergang zwischen besetzten und unbesetzten  $sp$ -Bändern (grüne Pfeile in Abb.4.8(b)). Aufgrund der Dispersion der  $sp$ -Bänder verschiebt der Übergang mit steigender Photonenenergie  $h\nu$  in der Bindungsenergie  $E_B$ , was quantitativ mit dem theoretisch erwarteten Verhalten aus Abb.4.8(b) übereinstimmt [11, 69, 70]. Der höhere Intensitätsbeitrag durch die  $d$ - im Vergleich zu den  $sp$ -Bändern resultiert aus der höheren Zustandsdichte [66]. Insgesamt wird anhand Abb.4.8(a) die Flexibilität der Lichtquelle deutlich, da diese eine Messung der elektronischen Struktur im Energiebereich von  $h\nu = 17,9$  bis  $41,9$  eV im Labor ermöglicht.

#### 4.4.2 10 s-Photoemissionsexperiment an Ag(001)

Um die hohe Effizienz der Kombination aus HHG-Lichtquelle und ToF-Spektrometer experimentell nachzuweisen, wird die Volumenbandstruktur von Ag(001) mit  $h\nu = 22,7$  eV und  $p$ -polarisiertem Licht innerhalb einer Messzeit von 10 s gemessen [69]. Als Spektrometernodus wurde WAM mit  $E_{kin}^{spec} = 16$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV gewählt. In Abb.4.9(a) ist das

winkelintegrierte Photoemissionsspektrum gemessen mit einer Photoemissionsintensität von  $1,3 \cdot 10^5$  Elektronen/s und einer Messzeit von 10 s dargestellt (rot). Der Hauptteil der Intensität resultiert aus den  $d$ -Bändern (Abb.4.8(a)).

Um infolge der hohen Photoemissionsintensität von  $1,3 \cdot 10^5$  Elektronen/s eine mögliche Energieverschiebung  $\Delta E$  aufgrund von Raumladung auszuschließen [166, 171], ist in Abb.4.9(b) die unter diesen Bedingungen gemessene Fermi-Kante dargestellt (rot). Im Vergleich damit beträgt die Änderung der Position der Fermi-Kante in einem Referenzexperiment bei einer Photoemissionsintensität von  $0,4 \cdot 10^5$  Elektronen/s weniger als 10 meV (blaue Kreise in 4.9(b)). Anhand dessen kann ein Raumladungseffekt von  $\geq 10$  meV ausgeschlossen werden [69].

Zusätzlich zu den Energiespektren in den Abb.4.9(a,b) ist für die Photoemissionsintensität von  $1,3 \cdot 10^5$  Elektronen/s in (c,d) die Impulsverteilung entlang  $E_B$  und  $k_x$  bzw.  $k_y$  dargestellt. Der Integrationsbereich beträgt jeweils  $\pm 0,2 \text{ \AA}$ . Wie erwartet, zeigen die  $d$ -Bänder um  $E_B = 4$  bis 6 eV eine schwache Dispersion mit einer hohen Intensität in der Photoemissionsverteilung, während hingegen die  $sp$ -Bänder eine stärkere Dispersion mit schwächerer Intensität aufweisen [11, 69, 70]. Darüber hinaus ist die Impulsverteilung entlang  $k_x$  nicht symmetrisch zu  $k_x = 0$ , während dies im Vergleich dazu entlang  $k_y$  der Fall ist. Zur Veranschaulichung ist in den Abb.4.9(e,f) die Verteilung der Photoelektronen entlang  $k_x$  und  $k_y$  für  $E_B = 3,2$  bzw. 5,2 eV dargestellt. Dabei beträgt der Integrationsbereich in  $E_B$  jeweils  $\pm 0,6$  eV. Es wird deutlich, dass die Impulsverteilung nur entlang  $k_y = 0$  eine Spiegelsymmetrie aufweist (gestrichelte Linie in Abb.4.9(e,f)).

Anhand der Ergebnisse der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) entspricht sowohl  $k_x$  als auch  $k_y$  der Richtung entlang  $\overline{\Gamma X}$  in der Oberflächenbrillouinzone von Ag(0019 (Abb.4.9(e,f)) [16]. Im Photoemissionsexperiment wird die Symmetrie zwischen  $k_x$  und  $k_y$  durch das unter  $45^\circ$  zur Oberflächennormalen einfallende  $p$ -polarisierte Licht aufgehoben. Damit besitzt der Vektor der Polarisation des elektromagnetischen Feldes zusätzlich zu dem Anteil parallel in der Oberfläche eine Komponente für  $k_x < 0$ , die in die Oberfläche gerichtet ist, während dieser Anteil für  $k_x > 0$  in die entgegengesetzte Richtung zeigt. Aufgrund der Interferenz zwischen den Matrixelementen, die jeweils an die parallele und senkrechte Komponente des elektromagnetischen Feldes gekoppelt sind [213, 214], kommt es zum Unterschied zwischen  $k_x < 0$  und  $k_x > 0$ . Aus diesem Grund weist die Impulsverteilung aus Abb.4.9(e,f) nicht die 4-fache Rotationssymmetrie der (001)-Oberfläche sondern die 2-fache Rotationssymmetrie der einfallenden  $p$ -polarisierten HH auf [69].

Nachfolgend wird anhand der Messung aus Abb.4.9 die Messeffizienz hinsichtlich der absoluten Messzeit mit Photoemissionsexperimenten verglichen, die im Labor unter Verwendung einer He-Gasentladungslampe oder unter Nutzung von Synchrotronstrahlung durchgeführt werden. In konventionellen Photoemissionsexperimenten im Labor wie in Ref.[131] wird eine He-Gasentladungslampe und ein Halbkugelanalysator verwendet. Zur simultanen Messung von  $k_x$  und  $k_y$  muss dabei die Probenoberfläche relativ zur Spektrometerachse gedreht werden, weshalb in der Messung der Einfallswinkel des Lichts

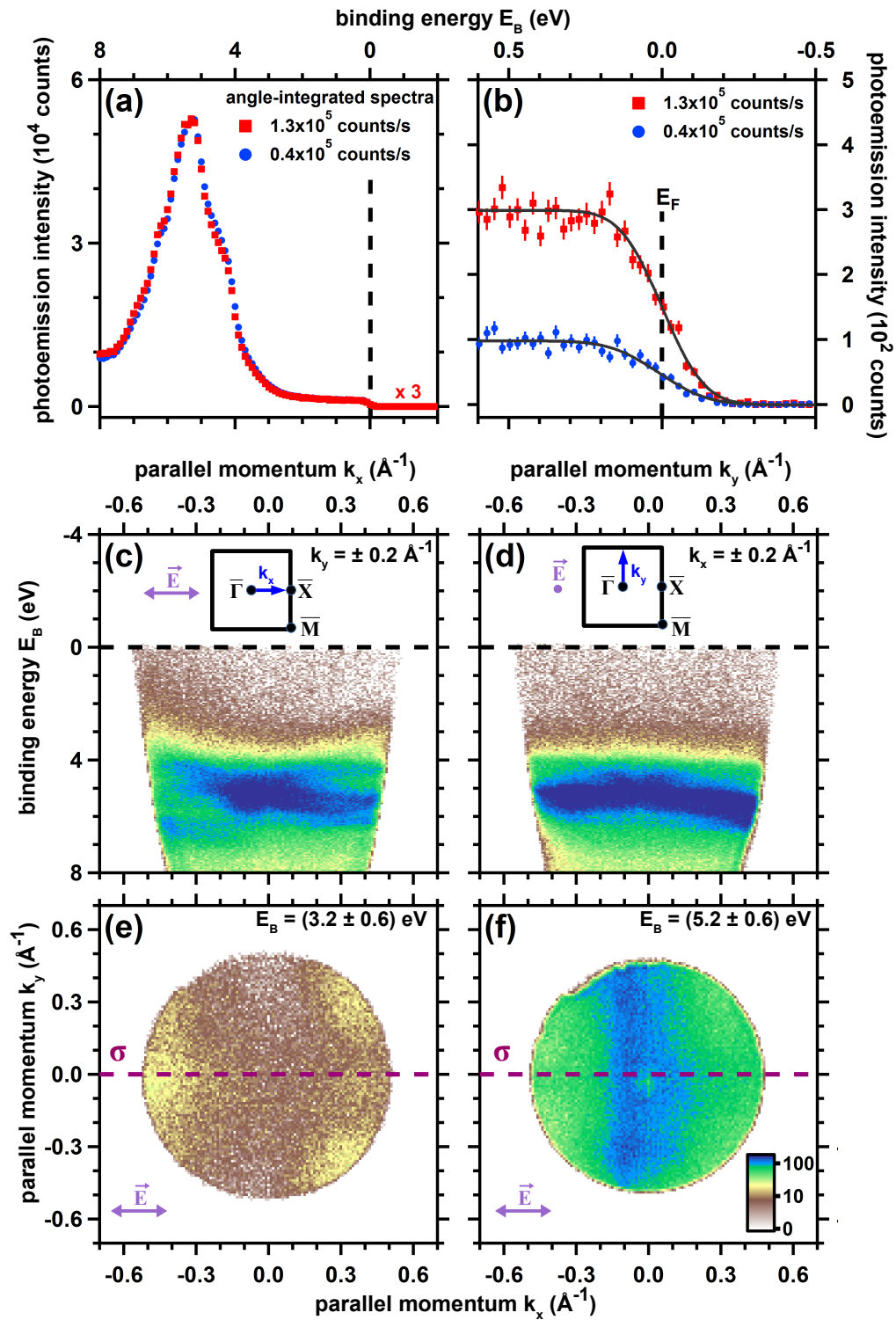


Abbildung 4.9: Photoemission an Ag(001) gemessen mit  $p$ -polarisiertem Licht bei  $h\nu = 22,7$  eV bei einer Photoemissionsintensität von  $1,3 \cdot 10^5$  Elektronen/s (WAM,  $E_{kin}^{spec} = 16$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV). Die Messgeometrie ist in Abb.4.1(d) veranschaulicht. (a,b) Winkelintegrierte Photoemissionsspektren im Energiebereich bis  $E_B = 8$  eV (a) und um die Fermi-Kante  $E_F$ . Zur Bestimmung der Energieverschiebung  $\Delta E$  infolge von Raumladung ist zusätzlich das bei  $0,4 \cdot 10^5$  Elektronen/s gemessene Photoemissionsspektrum dargestellt (blau). (c,d) Verteilung der Photoelektronen entlang  $E_B$  und  $k_x$  (c) bzw.  $k_y$  (d) integriert über  $k_y = \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $k_x = \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . (e,f) Verteilung der Photoelektronen entlang  $k_x$  und  $k_y$  bei  $E_B = 3,2$  eV (e) und  $5,2$  eV (f) integriert über  $\pm 0,6$  eV.

relativ zur Oberflächennormalen nicht konstant ist. Im Gegensatz dazu ermöglicht ein ToF-Spektrometer durch den 2D-DLD die simultane Messung entlang  $k_x$  und  $k_y$ . Unter Berücksichtigung des Nachteils der Detektion nur einer  $k$ -Richtung und des Vorteils des erhöhten Photonennflusses durch Verwendung einer He-Gasentladungslampe [215] ist ein Aufbau bestehend aus einer He-Gasentladungslampe und einem Halbkugelanalysator wie in Ref.[131] hinsichtlich der Messeffizienz vergleichbar mit dem hier vorgestellten Aufbau [69].

Wird statt dem Halbkugelanalysator ein Impulsmikroskop mit zwei Halbkugelanalysatoren als Energiefilter verwendet, dauert eine zu Abb.4.9 vergleichbare Messung eines 3D-Datensatzes  $I(k_x, k_y, E_{kin})$  etwa 30 min [216]. Dabei werden jedoch auch alle Photoelektronen, die in den Halbraum oberhalb der Oberfläche emittiert werden, gemessen [216, 217], sodass die effektive Messzeit aufgrund des im Vergleich zum ToF-Spektrometer (3 % von  $2\pi$ ) größeren Akzeptanzbereichs nur 55 s beträgt. Da mit dem Impulsmikroskop nicht  $k_x$ ,  $k_y$  und  $E_{kin}$  simultan sondern entweder die  $k_x$ - $k_y$ - für verschiedene  $E_{kin}$  [217] bzw. die  $k_x$ - $E_{kin}$ -Verteilung für verschiedene  $k_y$  [216] gemessen wird, ist die Effizienz um den Faktor 4 niedriger als zum Aufbau aus HHG-Lichtquelle und ToF-Spektrometer ist. Insgesamt ist dieser Unterschied jedoch aufgrund des 33-fachen Akzeptanzbereichs zu vernachlässigen, da ein vergleichbarer Akzeptanzbereich mit dem ToF-Spektrometer nur zugänglich wäre, wenn die Probenoberfläche entsprechend gedreht wird.

Wird Synchrotronstrahlung zur Anregung der Photoelektronen genutzt, so ist im Standardbetrieb die Repetitionsrate  $f_{rep}$  im Bereich um 500 MHz (Advanced Light Source (ALS) [166]). Um eine Energieverschiebung  $\Delta E$  aufgrund von Raumladung zu vermeiden (Abb.4.2(a)), muss der Photonennfluss entsprechend reduziert werden [166–168]. Als Limit wird in Ref.[166]  $\Delta E = 1$  meV angenommen, was bei  $f_{rep} = 500$  MHz im Raumwinkelbereich von 3% des  $2\pi$  Halbraums einer maximalen Intensität von  $3 \cdot 10^9$  emittierten Photoelektronen pro Sekunde entspricht [69, 166]. Unter Verwendung eines Halbkugelanalysators wäre ein zu der Messung in Abb.4.9 durchgeführtes Vergleichsexperiment damit aufgrund der höheren Repetitionsrate schneller [166].

Soll ein auf der ToF-Spektroskopie basierendes Spektrometer verwendet werden, muss wie in Abs.4.1 diskutiert, die Repetitionsrate der gepulsten Lichtquelle reduziert werden (vertikale Linie in Abb.4.2(b)). An einer Synchrotroneinrichtung wäre dies entweder in einem Spezialmodus bei  $f_{rep} = 1$  bis 5 MHz [168, 193–196, 218, 219] oder aufgrund der Entwicklung eines MHz-Lichtchoppers auch im Dauerbetrieb bei  $f_{rep} = 1,25$  MHz möglich [197]. Neben dem ToF-Spektrometer [92, 128, 129] existiert dabei das in den letzten Jahren entwickelte auf ToF-Spektroskopie basierende Impulsmikroskop [133, 218–224]. Mit dem ToF-Impulsmikroskop ist es möglich, alle Photoelektronen im  $2\pi$  Halbraum zu messen [219]. Damit entspricht im Fall von Channelplate-basierten Delay-Line-Detektoren die maximale Intensität dem Limit von  $3 \cdot 10^6$  Elektronen/s (horizontale Linie in Abb.4.2(b)) [129] und wäre damit schneller als die Messung aus Abb.4.9 [69].

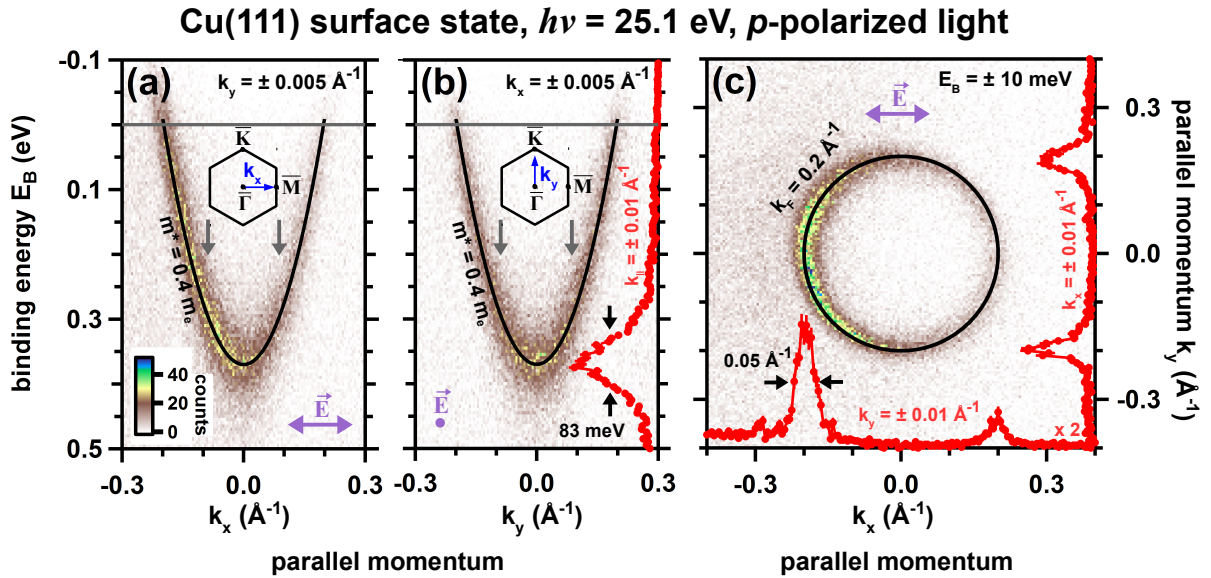


Abbildung 4.10: Photoemission am Shockley-Oberflächenzustand von Cu(111) gemessen mit  $p$ -polarisiertem Licht bei  $h\nu = 25,1$  eV (WAM:  $E_{kin} = 20$  eV und  $E_{pass} = 2$  eV). Das Licht fällt unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  zur Normalen auf die Oberfläche, die entlang der Spektrometerachse ausgerichtet ist (Abb.4.1(d)). (a,b) Verteilung der Photoelektronen entlang  $E_B$  und  $k_x$  (a) bzw.  $k_y$  (b) integriert über  $k_y$  bzw.  $k_x = 0,005 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Dispersionsrelation freier Elektronen mit  $m^* = 0,4 m_e$  (schwarz [213]) sowie die Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) [16] ist angegeben. In (b) ist zusätzlich das Energiespektrum aus Abb.4.3(b) integriert über  $k_x = k_y = \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  dargestellt (rote Punkte). (c) Verteilung der Photoelektronen entlang  $k_x$  und  $k_y$  um  $E_F$  integriert über  $\pm 10$  meV. Zusätzlich dazu sind die Impulsspektren entlang  $k_x$  und  $k_y$  integriert über  $k_y$  bzw.  $k_x = \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  abgebildet (rote Punkte). Die für freie Elektronen erwartete Impulsverteilung mit einem Fermi-Wellenvektor  $k_F = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  ist angegeben (schwarz [213]).

### 4.4.3 Oberflächenzustand von Cu(111)

Der Shockley-Oberflächenzustand bildet ein 2D-Elektronengas an der Oberfläche [26], dessen Dispersionsrelation sich durch die freier Elektronen beschreiben lässt [131]. Damit ist die Charakterisierung des  $sp$ -artigen Oberflächenzustands von Cu(111) der ideale Test zur Bestimmung von Energie- und Impulsaufösung eines Photoelektronenspektroskopie-experiments [22, 92, 129, 131, 165]. In diesem Abschnitt werden die mit  $h\nu = 25,1$  eV gemessenen Photoemissionsergebnisse des Cu(111)-Oberflächenzustands diskutiert. Das  $p$ -polarisierte Licht trifft unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  zur Normalen auf die Oberfläche, die entlang der Spektrometerachse ausgerichtet ist (Abb.4.1(d)).

In Abb.4.10(a,b) ist die Elektronenverteilung entlang der Bindungsenergie  $E_B$  sowie dem Parallelimpuls in der Spektrometerebene  $k_x$  bzw. der Komponente  $k_y$  senkrecht dazu dargestellt. Dabei beträgt der Integrationsbereich der zweiten Impulskomponente jeweils  $\pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$ . Anhand der quadratischen Dispersion  $E(k)$  ist der Shockley-Oberflächenzustand zu erkennen, dessen Minimum bei  $T = 300$  K  $E_B = 0,37$  eV ist und dessen effektive Masse  $m^* = 0,4 m_e$  beträgt (durchgezogene Linie in Abb.4.10(a,b)). Beide Werte stimmen mit den erwarteten Ergebnissen überein [213].

Mithilfe vorhergehender Beugungsexperimente (LEED) wird die Orientierung der Oberfläche relativ zum  $k_x$ - $k_y$ -Koordinatensystem bestimmt, anhand derer die Oberflächenbrillouinzone von Cu(111) in den Abb.4.10(a,b) angegeben wird [16]. Die  $k_x$ -Richtung entspricht  $\overline{\Gamma M}$  und die  $k_y$ -Richtung  $\overline{\Gamma K}$ . Experimentell wird entlang der  $k_x$ -Richtung eine Asymmetrie beobachtet, während die Elektronenverteilung im Vergleich zwischen  $k_y$  und  $-k_y$  symmetrisch ist (Pfeile in Abb.4.10(a,b)). Analog zur Photoemissionsmessung in Abb.4.10 an Ag(001) lässt sich die Asymmetrie auf die Orientierung der Lichtpolarisation parallel zur  $k_x$  zurückführen, die im Fall von  $p$ -polarisiertem Licht bei einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  die Symmetrie zwischen  $k_x$  und  $-k_x$  bricht [213].

Anhand des in Abb.4.10(b) dargestellten Intensitätsspektrums entlang  $E_B$  mit der Breite von  $0,01 \text{ \AA}^{-1}$  entlang  $k_x$  und  $k_y$  kann eine FWHM des Oberflächenzustands bei  $E_B = 0,37 \text{ eV}$  von  $(83 \pm 6) \text{ meV}$  bestimmt werden (rote Punkte in Abb.4.10(b)). Dieser Wert ist um den Faktor 2 größer als die intrinsische theoretische Breite des Shockley-Oberflächenzustands mit  $40 \text{ meV}$  bei  $T = 300 \text{ K}$  [26]. Zusätzlich ist in Abb.4.10(c) ein Schnitt in der  $k_x$ - $k_y$ -Ebene an der Fermi-Energie dargestellt ( $E_B = \pm 10 \text{ meV}$ ). Der experimentell beobachtete Kreis in der Elektronenverteilung ergibt sich aus der Dispersionsrelation freier Elektronen [213]. Der in Abb.4.10(a,b) zu erkennende Intensitätsunterschied zwischen  $\pm k_x$  wird auch in (c) deutlich. Anhand der Impulsverteilung entlang  $k_x$  und  $k_y$  mit einem Integrationsbereich entlang der jeweils anderen Impulskomponenten von  $\pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$  ergibt sich ein Fermi-Wellenvektor  $k_F = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt mit dem bei  $T = 300 \text{ K}$  zu erwarteten Wert überein [213]. Insgesamt kann damit anhand Abb.4.10 eine gesamte Energie- bzw. Impulsauflösung von besser als  $80 \text{ meV}$  bzw.  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  abgeschätzt werden.

# 5. Doppelphotoemission an Metallen und Oxid-Schichten

Im Abschnitt 5.1 wird die systematische Untersuchung der Photonenenergieabhängigkeit der Doppelphotoemissionsintensität (DPE-Intensität) materialabhängig für die Übergangsmetalle Ag und Cu und die Oxide NiO und CoO präsentiert. Anschließend wird im Abschnitt 5.2 der in der DPE-Spektroskopie auftretende Beitrag durch Einzelphotoemission (DPE-Untergrund) und dessen Korrektur diskutiert. Darauf aufbauend wird in den Abschnitten 5.3 und 5.4 die Verteilung der Elektronenpaare hinsichtlich der Energie und des Impulses getrennt für die Übergangsmetalle und die Oxide vorgestellt.

## 5.1 Doppel- zu Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt $T$

In nachfolgendem Abschnitt wird erklärt, wie der material- und photonenenergieabhängige DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt  $T$  experimentell bestimmt wird. Als Grundlage dafür ist in Abb.5.1(a) die Zahl der detektierten Elektronenpaare pro Zeiteinheit  $\dot{N}_{Koinz}$  (Koinzidenzrate bzw. DPE-Rate) als Funktion der Rate der detektierten Einzelelektronen  $\dot{N}_{SPE}$  (Einzelphotoemissionsrate) für Ag(001) bei  $h\nu = 25,1$  und  $29,9$  eV dargestellt. Zur Detektion wurde jeweils für beide Spektrometer die Einstellung WideAngleMode (WAM) mit  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV gewählt (Abs.3.2).

Analog zu früheren Arbeiten [49, 225, 226] ist  $\dot{N}_{Koinz}$  gegeben durch

$$\dot{N}_{Koinz} = \dot{N}_{DPE} + \dot{N}_{2SPE} , \quad (5.1)$$

dabei ist  $\dot{N}_{DPE}$  der Anteil der echten und  $\dot{N}_{2SPE}$  der der zufälligen Paare. Wie in Abb.5.1(a) dargestellt ist, entsprechen die echten Paare einer Anregung des Elektronenpaares durch ein einzelnes Photon. Dieser Anteil steigt linear mit steigendem Photonenfluss  $\dot{N}_{Photon}$  bzw.  $\dot{N}_{SPE}$  an [225]. Anhand Abb.5.1(a) zeigt sich, dass unterhalb  $\dot{N}_{SPE} = 1000 \text{ s}^{-1}$  das experimentelle Signal  $\dot{N}_{Koinz}$  durch den Anteil echter Paare (goldene Linie) dominiert wird. Im Gegensatz zu den echten Paaren werden die zufälligen Elektronenpaare aus zwei Elektronen gebildet, die jeweils unabhängig von zwei einzelnen Photonen getrennt angeregt werden. Dieser Anteil steigt quadratisch mit  $\dot{N}_{Photon}$  bzw.  $\dot{N}_{SPE}$  an [225], sodass

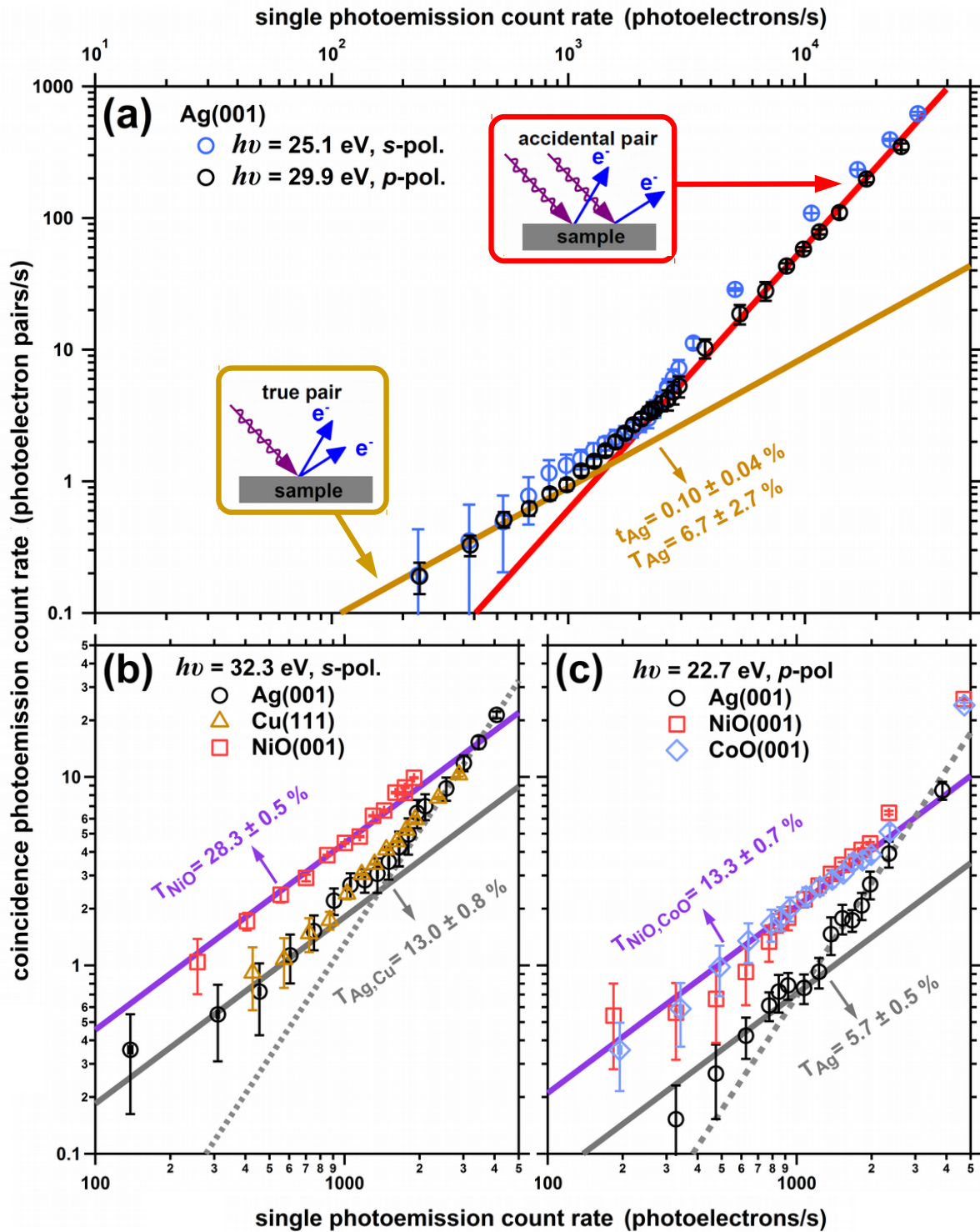


Abbildung 5.1: (a) Doppelt logarithmische Darstellung der detektierten Elektronenpaare pro Zeiteinheit  $\dot{N}_{Koinz}$  (Koinzidenzrate) für Ag(001) bei  $h\nu = 25,1$  und  $29,9$  eV als Funktion der Rate der detektierten Einzelelektronen  $\dot{N}_{SPE}$ . Zusätzlich ist der lineare und quadratische Verlauf für echte bzw. zufällige Elektronenpaare gekennzeichnet (gold bzw. rot). (b) wie (a) bei  $h\nu = 32,3$  eV für Ag(001), Cu(111) und NiO(001). (c) wie (a) bei  $h\nu = 22,7$  eV für Ag(001), NiO(001) und CoO(001).

$\dot{N}_{2SPE}$  für  $\dot{N}_{SPE} > 2000 \text{ s}^{-1}$  größer als  $\dot{N}_{DPE}$  ist, wie Abb.5.1(a) zeigt (rote Linie). Bei  $\dot{N}_{SPE} = 1500 \text{ s}^{-1}$  liegt der Übergangsbereich, in dem beide Anteile vergleichbar hoch sind.



Anhand der unterschiedlichen Anteile kann das experimentelle Signal  $\dot{N}_{Koinz}$  aus Gl.5.1 durch

$$\dot{N}_{Koinz} = \underbrace{t \cdot \dot{N}_{SPE}}_{\dot{N}_{DPE}} + \underbrace{a \cdot \dot{N}_{SPE}^2}_{\dot{N}_{2SPE}} \quad (5.2)$$

beschrieben werden. Die beiden Anteile sind nach [225] gegeben durch

$$\dot{N}_{DPE} = \underbrace{\sigma_{DPE} \cdot n_{Target} \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot \Delta B_{coinc}}_t \cdot \dot{N}_{Photon} \quad (5.3)$$

und

$$\dot{N}_{2SPE} = \underbrace{\sigma_{2SPE} \cdot n_{Target}^2 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2 \cdot \Delta B_{coinc,1} \cdot \Delta B_{coinc,2}}_a \cdot \dot{N}_{Photon}^2 \quad (5.4)$$

Mit 1 und 2 werden die beiden Elektronen eines Elektronenpaares unterschieden. Weiter wird mit  $\Omega$  der Akzeptanzraumwinkel der Spektrometer und mit  $\epsilon$  die Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit der Elektronen bezeichnet. Darüber hinaus entspricht  $\Delta B_{coinc}$  der Koinkidenzbedingung (Wert ist in Abhängigkeit davon, ob es sich um ein Elektronenpaar handelt, entweder 0 oder 1). Am Beispiel der ToF-Spektroskopie wird  $\Delta B_{coinc}$  durch den Zeitintervall  $t_{coinc}$  definiert, innerhalb dem die Detektion beider Elektronen stattfindet, um als Elektronenpaar zu gelten (Abb.3.7(b) in Abschnitt 3.2.2). Die Größe  $n_{Target}$  entspricht der Zahl der Elektronen-emittierenden Atome. Mit  $\sigma_{DPE}$  wird der DPE-Wirkungsquerschnitt und mit  $\sigma_{2SPE}$  der Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung eines zufälligen Elektronenpaares bezeichnet. Weiter ist anhand Ref.[225] die Rate der detektierten Einzelelektronen  $\dot{N}_{SPE}$  gegeben durch

$$\dot{N}_{SPE} = \sigma_{SPE} \cdot n_{Target} \cdot \Omega \cdot \epsilon \cdot \Delta B_{coinc} \cdot \dot{N}_{Photon} \quad (5.5)$$

womit folgt

$$\frac{\dot{N}_{DPE}}{\dot{N}_{SPE}} = \frac{\Omega_1 \Omega_2}{\underbrace{\Omega}_T} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\underbrace{\epsilon}_R} \frac{\sigma_{DPE}}{\underbrace{\sigma_{SPE}}_T} \quad (5.6)$$

bzw.

$$T = \frac{t}{\Omega_R \epsilon_R} \quad (5.7)$$

Die Größe  $T$  als Verhältnis des DPE-Wirkungsquerschnitts  $\sigma_{DPE}$  zum Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{SPE}$  kann als Maß für die Effizienz des DPE-Prozesses betrachtet werden [227, 228] und ist unter der Annahme einer von der Emissionsrichtung unabhängigen DPE-Verteilung bis auf den Vorfaktor  $\frac{1}{\Omega_R \epsilon_R}$  durch die experimentelle Größe  $t$  bestimmt. Im Allgemeinen ist jedoch sowohl die Spektrometerakzeptanz  $\Omega_R$  (Abs.3.2.1) als auch die Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit  $\epsilon_R$  [155, 229] von der Energie und dem Einfallswinkel der Elektronen abhängig. Zur vereinfachten Berechnung von  $T$  wird deshalb näherungsweise angenommen, dass  $\Omega_R$  der maximalen Spektrometerakzeptanz  $\Omega_S = 3\%$  von  $2\pi$  (Kap.3.2.1) und  $\epsilon_R = 50\%$  [155] entspricht. Für die Daten in Abb.5.1(a) ergibt sich

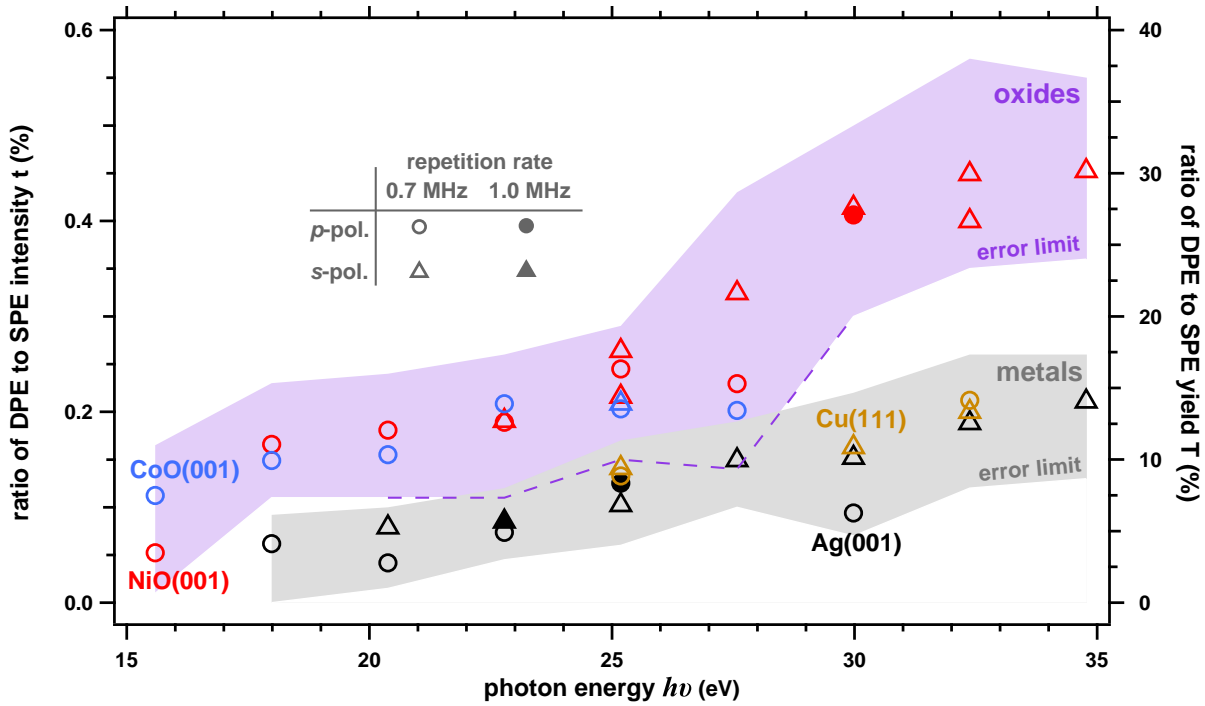


Abbildung 5.2: Verhältnis der DPE-zu-Einzelphotoemissions-Rate  $t$  und des - Wirkungsquerschnitts  $T$  als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  für Ag(001) und Cu(111) (Metalle) sowie für CoO(001) und NiO(001) (Oxide). Der statistische Fehler ist durch die gefüllten Bereiche angegeben. Unterschiede in dem zur Anregung der Elektronenpaare verwendeten Licht bzgl. der Repetitionsrate bzw. der Lichtpolarisation sind gekennzeichnet ( $f_{rep} = 0,7$  MHz (offene Symbole) und 1,0 MHz (gefüllte Symbole) bzw.  $p$ - (Kreise) und  $s$ -polarisiertes Licht (Dreiecke)).

$t = (0,10 \pm 0,04)\%$  und damit gilt bei gegebenem  $\Omega_R$  und  $\epsilon_R$   $T = (6,7 \pm 2,7)\%$  ( $h\nu = 25,1$  bzw. 29,9 eV).

Berücksichtigt man darüber hinaus, dass auch in  $\dot{N}_{SPE}$  Anteile von Paaren enthalten sind [37], so gilt nach Ref.[37]

$$\dot{N}_{SPE} = (\sigma_{SPE} + 2\sigma_{DPE}) \cdot n_{Target} \cdot \Omega \cdot \epsilon \cdot \Delta B_{coinc} \cdot \dot{N}_{Photon} \quad (5.8)$$

und damit ergibt sich

$$T = \frac{t}{\Omega_R \epsilon_R - 2t} \quad (5.9)$$

Der Faktor 2 im Nenner in Gl.5.9 resultiert daraus, dass für den Anteil der Paare in  $\dot{N}_{SPE}$  jeweils nur eines der beiden Elektronen eines Elektronenpaares detektiert wird. In diesem Fall beträgt  $T = (7,7 \pm 3,6)\%$ . Da dieser Wert vergleichbar mit dem Wert von  $T$  anhand Gl.5.7 ist, wird weiterführend nur Gl.5.7 zur Berechnung von  $T$  verwendet.

In Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  wurde  $T$  für die Materialien Ag(001), Cu(111), NiO(001) und CoO(001) im Energiebereich von  $h\nu = 15,5$  bis 34,7 eV experimentell bestimmt. Exemplarisch sind in den Abb.5.1(b,c) verschiedene Messungen zusammengefasst. Bei Abb.5.1(b) wurde  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertes und bei (c)  $h\nu = 22,7$  eV und  $p$ -polarisiertes Licht gewählt. In Abb.5.1(b) bei  $h\nu = 32,3$  eV ist erkennbar, dass die beiden

Übergangsmetalle Ag(001) und Cu(111) das gleiche Verhältnis  $T = (13,0 \pm 0,8)\%$  besitzen (schwarze Kreise und goldene Dreiecke). Im Gegensatz dazu wurde bei NiO(001)  $T = (28,3 \pm 0,5)\%$  bestimmt (rote Quadrate). Diese Erhöhung  $T_{NiO}/T_{Ag}$  beträgt bei der Photonenenergie  $h\nu = 32,3$  eV etwa  $2,2 \pm 0,2$  und wurde auch bei  $h\nu = 22,7$  eV beobachtet ( $T_{NiO}/T_{Ag} = 2,3 \pm 0,3$ , Abb.5.1(c)). Zusätzlich zeigt sich, dass die Werte von  $T$  für die beiden Oxide zueinander vergleichbar sind ( $T_{NiO,CoO} = (13,3 \pm 0,7)\%$ , rote Quadrate und blaue Rauten in Abb.5.1(c)).

Zusammenfassend sind in Abb.5.2 für die Metalle und die Oxide getrennt die Größen  $t$  und  $T$  aus Gl.5.9 im Energiebereich  $h\nu = 15,5$  bis  $34,7$  eV dargestellt. Anhand der statistischen Fehler der gemessenen Zählraten  $\dot{N}_{Koinz}$  und  $\dot{N}_{SPE}$  wurde der Fehler für  $T$  bzw.  $t$  abgeschätzt und in Abb.5.2 für die Metalle (grauer Bereich) bzw. Oxide (lila Bereich) eingezeichnet. Anhand  $T_{Cu}/T_{Ag} = 1,1 \pm 0,2$  wird der identische Wert für Cu(111) und Ag(001) deutlich. Darüber hinaus weisen NiO(001) und CoO(001) eine Übereinstimmung von  $T_{NiO}/T_{CoO} = 1,0 \pm 0,3$  zueinander auf. Allgemein steigt  $T$  sowohl für die Übergangsmetalle als auch die Oxide mit steigender Photonenenergie  $h\nu$  an, sodass bei der Photonenenergie  $h\nu = 17,9$  eV  $T_{Ag} = 4,1\%$  und  $T_{NiO} = 11,1\%$  und bei  $h\nu = 34,7$  eV  $T_{Ag} = 14,1\%$  und  $T_{NiO} = 30,2\%$  beträgt. Gemittelt über alle Photonenenergie  $h\nu$  ergibt sich damit ein Wert für  $T_{Oxid}/T_{Metall}$  von  $2,5 \pm 0,7$ . Im gesamten Energiebereich in  $h\nu$  wird experimentell kein Unterschied in der DPE-Intensität zwischen der Anregung mit  $p$ - und  $s$ -polarisiertem Licht festgestellt (Vgl. Kreise und Dreiecke in Abb.5.2). Zu beachten ist, dass obwohl in den hier vorgestellten Ergebnissen  $T_{Cu}$  und  $T_{Ag}$  zueinander vergleichbar sind, daraus keine Allgemeingültigkeit für weitere Metalle abgeleitet werden kann. Frühere DPE-Experimente aus Ref.[230] belegen im Vergleich von Pb zu Ag eindeutig eine Erhöhung von  $T_{Pb}/T_{Ag} = 3,5$  und damit einen zu  $T_{NiO}/T_{Ag}$  vergleichbaren Wert.

Die anhand der DPE-Experimente bestimmte experimentelle Größe  $T$  als DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt sowie deren Abhängigkeit von der Photonenenergie  $h\nu$  als auch vom Material wird in den folgenden Abschnitten 5.1.1 und 5.1.2 im Zusammenhang zu früheren experimentellen und theoretischen Untersuchungen diskutiert.

### 5.1.1 Photonenenergieabhängigkeit von $T$

In den Abb.5.3(a,c) sind die Ergebnisse des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  für Ag(001) und NiO(001) aus Abb.5.2 als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  dargestellt (rote Datenpunkte). Zum Vergleich sind DPE- bzw. (e,2e)-Ergebnisse gemessen an den gleichen Materialien [37, 62, 228, 230, 231] eingetragen. Dabei wurden diese Ergebnisse bzgl. der eigenen Resultate zusätzlich zu der Berechnung von  $T$  anhand der Gl.5.7 ( $\Omega_R = 1\%$  von  $2\pi$  und  $\epsilon_R = 50\%$  für [37, 62, 228, 231] bzw.  $\Omega_R = 40\%$  von  $2\pi$  und  $\epsilon_R = 50\%$  für [230]) so skaliert, dass eine Übereinstimmung in  $T_{Ag}$  für  $h\nu = 23$  eV vorliegt ( $\times 2$  für [37, 62, 228, 231],  $\times 6$  für [230]). Als weitere  $x$ -Achse ist neben der Photonenenergie  $h\nu$  der um die Austrittsarbeit des Paares  $\Phi_{DPE}$  korrigierte Wert von  $h\nu E_{excess}$

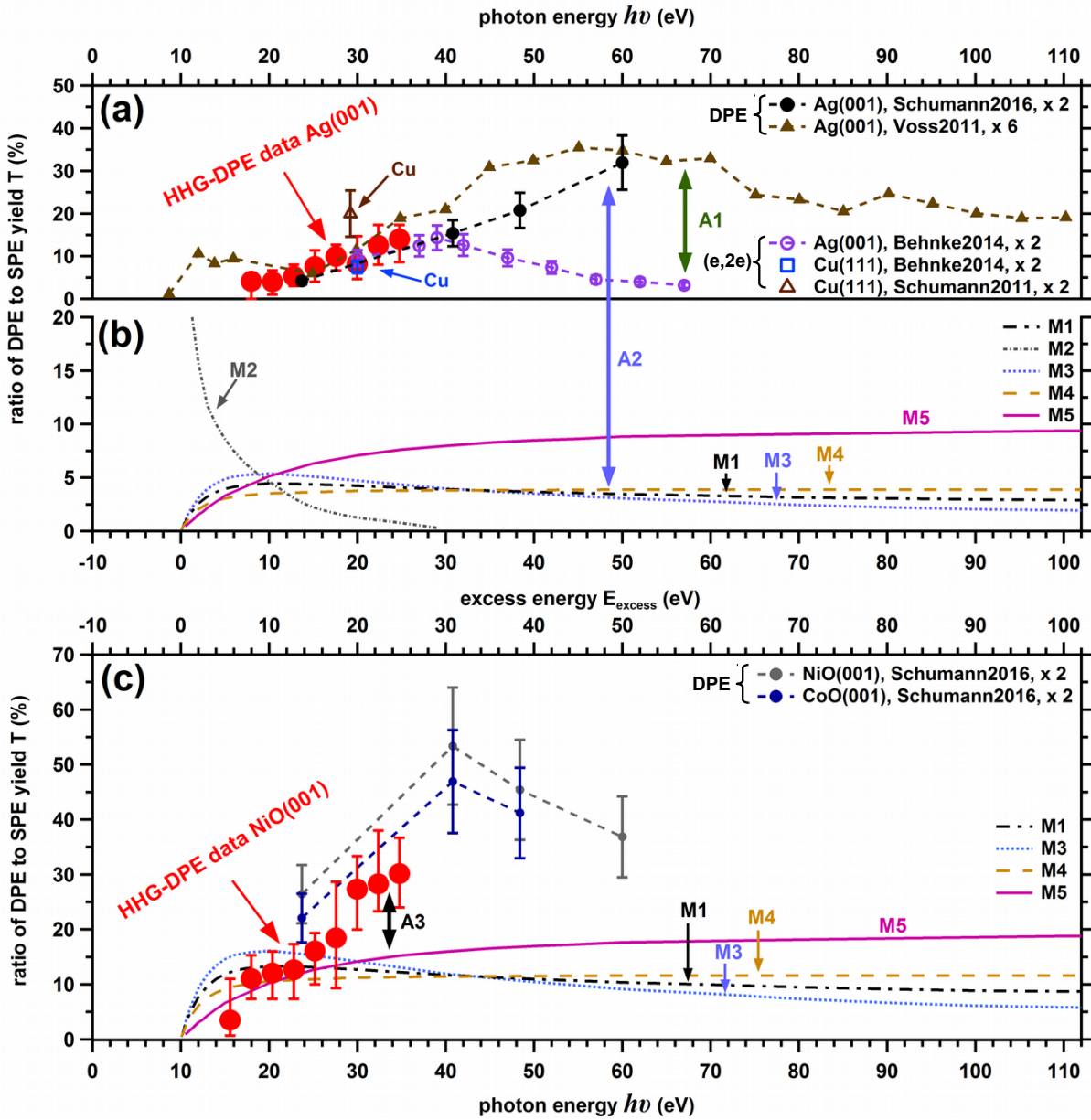


Abbildung 5.3: Verhältnis des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  und  $E_{\text{excess}}$  aus Gl.5.10. Die Resultate von  $T$  für Ag(001) und NiO(001) aus Abb.5.2 sind in (a) bzw. (b) eingezeichnet (rote Datenpunkte). Zusätzlich sind die Ergebnisse der DPE an Ag(001) [37, 228, 230] und NiO(001) bzw. CoO(001) [37, 228] sowie die Resultate mittels (e,2e) an Ag(001) [231] und Cu(111) [62, 231] eingetragen. Mit M1-M5 werden die auf der theoretischen Beschreibung der DPE am He-Atom basierenden unterschiedlichen Modelle bezeichnet.

(Überschussenergie) mit

$$E_{\text{excess}} = h\nu - \Phi_{DPE} \quad (5.10)$$

angegeben. Dabei wird  $\Phi_{DPE} = 2\Phi_{SPE}$  mit  $\Phi_{SPE}$  als Einzelelektronenaustrittsarbeit angenommen. Im Vergleich zur DPE entspricht  $E_{\text{excess}}$  im Fall von (e,2e) der um  $\Phi_{SPE}$  korrigierten Primärenergie des einfallenden Elektrons  $E_P$ . Die Einzelelektronenaustrittsarbeit  $\Phi_{SPE}$  ist zwar materialabhängig, liegt jedoch für die untersuchten Materialien materialübergreifend in der Größenordnung von 5 eV [78, 232–234], sodass allgemein zur

Berechnung von  $E_{excess}$  mit Gl.5.10  $\Phi_{SPE} = 5$  eV angenommen wird.

Anhand Abb.5.3(a) zeigt sich, dass die eigenen DPE-Resultate mit denen aus der Literatur [37, 62, 228, 230, 231] vergleichbar sind. Dabei steigt  $T_{Ag,DPE}$  mit steigendem  $E_{excess}$  von etwa 2% bei 10 eV auf bis zu 30% bei 50 eV an und fällt oberhalb davon asymptotisch auf 20% bei  $E_{excess} = 100$  eV ab. Komplementäre (e,2e)-Experimente an Ag(001) und Cu(111) [62, 231] sind nur unterhalb  $E_{excess} = 30$  eV mit den DPE-Ergebnissen vergleichbar, sodass  $T_{Ag,(e,2e)}$  bei  $E_{excess} = 60$  eV um den Faktor 6 kleiner als  $T_{Ag,DPE}$  ist (A1 in Abb.5.3(a)). Obwohl in der DPE als auch in (e,2e) die Anregung eines Elektronenpaares stattfindet, wird demnach anhand des unterschiedlichen Verlaufs von  $T_{DPE}$  und  $T_{(e,2e)}$  als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  ein experimenteller Unterschied zwischen beiden Spektroskopien beobachtet.

Analog steigt  $T_{Oxid,DPE}$  für NiO und CoO mit steigender  $E_{excess}$  von 5% bei 6 eV auf 30% bei 24 eV an und fällt oberhalb ähnlich wie  $T_{Ag,DPE}$  ab. Das Maximum von  $T_{Oxid,DPE}$  ist dabei bei  $E_{excess} = 30$  eV statt bei  $E_{excess} = 60$  eV wie für Ag(001). Damit ist das Verhältnis  $T_{NiO}/T_{Ag}$  von  $E_{excess}$  abhängig und beträgt bei  $E_{excess} < 30$  eV  $2,5 \pm 0,7$  und  $E_{excess} = 50$  eV nur  $1,2 \pm 0,4$ .

**Modellhafte Beschreibung anhand der DPE am He-Atom:** Im Gegensatz zur DPE an der Oberfläche existieren im Fall der DPE am He-Atom eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Arbeiten zur Abhängigkeit des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  von der Photonenenergie  $h\nu$  [227, 235–240]. Allgemein gilt für die DPE am He-Atom, dass oberhalb des Doppelionisationspotentials  $\Phi_{Paar}^{He} = 79,0$  eV [241]  $T_{He}$  mit steigendem  $E_{excess}$  bis zum Maximum von  $T_{He,max} = 4\%$  bei  $h\nu \approx 100$  eV ansteigt und sich danach dem Grenzwert von etwa 1,6% annähert [227, 240, 242, 243]. Ein erster Vergleich mit den eigenen DPE-Ergebnissen zeigt, dass der maximale Wert im Fall der DPE an He-Atomen um etwa eine Größenordnung kleiner ist als im Fall der DPE an Ag(001) bzw. NiO(001) mit etwa 10 bis 30% bei  $E_{excess} = 24$  eV. Im Gegensatz dazu ist die notwendige minimale  $E_{excess}$  von  $\Phi_{Paar}^{He}$  um etwa eine Größenordnung höher als  $\Phi_{Paar}^{solid}$ . Zur möglichen Erklärung der Photonenenergieabhängigkeit von  $T$  im Fall der DPE an Festkörperoberflächen werden die für die DPE am He-Atom etablierten Modelle vorgestellt und anhand der Abb.5.3(c) diskutiert. In Analogie zu vorher wird  $E_{excess}$  im Fall der DPE am He-Atom mithilfe der Gl.5.10 mittels  $\Phi_{DPE} = \Phi_{Paar}^{He}$  bestimmt.

**Modell 1 (M1, He-Atom):** In Abb.5.3(c) ist der aus der Ref.[240] für das He-Atom bekannte Verlauf von  $T_{He}$  in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  mit folgender Skalierung entlang der  $E_{excess}$ - und  $T$ -Achse dargestellt (gestrichelte Kurve, M1 aus Ref.[240]). Entlang der  $E_{excess}$ -Achse wird das Modell M1 mit dem Faktor  $E_{scale}$  von 0,1 skaliert, der sich anhand Ref.[244, 245] aus den Austrittsunterschieden zwischen dem He-Atom und der Festkörperoberfläche durch

$$E_{scale} = \frac{\Phi_{Paar}^{He} - \Phi_{SPE}^{He}}{\Phi_{Paar}^{solid} - \Phi_{SPE}^{solid}} \quad (5.11)$$

ergibt. Dabei bezeichnet  $\Phi_{SPE}^{He} = 24,6$  eV das Einfachionisationspotential des He-Atoms [241]. Zur Skalierung entlang  $T$  kann nach Ref.[244] der theoretisch maximale Wert für  $T$  materialabhängig gemäß Gl.

$$T_{max} = c(\sqrt{\Phi_{DPE}} - \sqrt{\Phi_{SPE}}) \quad (5.12)$$

mit  $c = 0,01$  eV<sup>-0.5</sup> bestimmt werden. Aus der Annahme  $\Phi_{Paar}^{solid} = 10$  eV und  $\Phi_{SPE}^{solid} = 5$  eV folgt  $T_{max} \approx 1\%$ . Dieser Wert ist jedoch um den Faktor 10 kleiner als  $T_{Ag}$  bei  $E_{excess} = 24$  eV (Abb.5.3(a)). Demzufolge ist Gl.5.12 nicht anwendbar und als Alternative wird das Modell M1 mit dem Faktor  $T_{scale} = 2,4$  bestmöglich an die experimentellen Ergebnisse für  $E_{excess} < 15$  eV angepasst. Ein direkter Vergleich mit den experimentellen Resultaten aus Abb.5.3(b) zeigt, dass mit dem Modell M1 der steigende Wert von  $T$  mit zunehmenden  $E_{excess}$  oberhalb  $E_{excess} = 20$  eV nicht beschrieben wird und eine Abweichung von den absoluten Werten um bis zu den Faktor 4 bei  $E_{excess} = 50$  eV auftritt (A2 in Abb.5.3(b)).

**Modell 2 (M2, He-Atom + SPE von Ag):** Um weiterführend auszuschließen, dass sich der Unterschied zwischen  $T_{He}$  und  $T_{Ag}$  nur aus dem abweichenden Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{SPE}$  ergibt, wird im Folgenden aus dem DPE-Wirkungsquerschnitt des He-Atoms  $\sigma_{DPE}^{He}$  und dem Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt von Ag  $\sigma_{SPE}^{Ag}$  das Verhältnis  $T$  berechnet. Die Größe  $\sigma_{DPE}^{He}$  ist aus Ref.[246] durch folgende Gleichung gegeben

$$\sigma_{DPE} = \sigma_{DPE,M} \underbrace{\left( \frac{E_{excess}}{E_{excess,M}} \right)^\alpha}_{\text{Bethe-Born-Theorie}} \underbrace{\left( \frac{\alpha + 1}{\alpha \frac{E_{excess}}{E_{excess,M}} + 1} \right)^{\alpha+1}}_{\text{Wannier-Theorie}}. \quad (5.13)$$

Dabei entspricht  $E_{excess,M}$  der energetischen Position des maximalen DPE-Wirkungsquerschnitts  $\sigma_{DPE,M}$  und  $\alpha$  ist der Wannier-Exponent, der im Fall des He-Atoms  $\alpha = 1,127$  beträgt [246]. Das einfache Modell aus Gl.5.4 ergibt sich aus dem Produkt der für  $E_{excess} \rightarrow 0$  verwendeten Wannier-Theorie und der für  $E_{excess} \rightarrow \infty$  benutzten Bethe-Born-Theorie [246]. Für  $\sigma_{SPE}^{Ag}$  werden die experimentellen Ergebnisse an Ag-Festkörperoberflächen aus Ref.[174] im Energiebereich von  $h\nu = 11$  bis 39 eV verwendet. Zur Berechnung der Größe  $T = \sigma_{DPE}^{He} / \sigma_{SPE}^{Ag}$  werden in Analogie zum Modell M1 die Werte für  $\sigma_{DPE}^{He}$  entlang  $E_{excess}$  mit  $E_{scale} = 0,1$  skaliert (Gl.5.11). Das Ergebnis ist in Abb.5.3(a) eingezeichnet (Strichpunktlinie, M2), wobei der Absolutwert von  $T$  mit einem Faktor 13 multipliziert wird, der anhand der experimentellen Daten  $T_{Ag,DPE}$  bei  $h\nu = 20,3$  eV bestimmt wird. Es zeigt sich ein im Vergleich zu den experimentellen Daten komplett entgegengesetztes Verhalten, da  $T_{M2}$  mit steigender  $E_{excess}$  sinkt und bei  $E_{excess} = 25$  eV um mehr als den Faktor 15 vom experimentellen Ergebnis abweicht. Zusammenfassend stimmt damit weder der direkt vom He-Atom skalierte Verlauf  $T_{M1}$  noch der unter Berücksichtigung des Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts für Ag  $\sigma_{SPE}^{Ag,solid}$  berechnete Verlauf  $T_{M2}$  mit den experimentellen DPE-Ergebnissen überein.

**Modell 3 (M3, knockout) und Modell 4 (M4, shake off):** Im Fall der DPE am He-Atom wird zwischen zwei DPE-Mechanismen unterschieden, die jeweils in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  einen unterschiedlichen Beitrag zum DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt des He-Atoms  $T_{He}$  liefern [247]. Einerseits existiert der Prozess des 'knockout' (KO), dabei regt das eingestrahelte Photon nur ein Elektron an. Dieses kann während der Emission aus dem Festkörper inelastisch mit einem zweiten Elektron streuen, sodass zusätzlich zum ersten noch weitere Elektronen aus dem Festkörper emittiert werden können. Dieser Prozess wird als interner (e,2e)-Prozess bezeichnet und hat im Vergleich der DPE an Atomen mit der DPE an Festkörperoberflächen durch die erhöhte Zustandsdichte im Festkörper einen größeren Beitrag zum experimentellen Signal [35]. Sowohl experimentelle als theoretische Arbeiten belegen den Einfluss interner (e,2e)-Prozesse im Fall der DPE an Oberflächen [18, 35, 103], jedoch ist der von der Photonenenergie abhängige Beitrag für  $T_{KO}$  nur im Fall von Atomen und nicht für Oberflächen bekannt. Dem KO gegenüber existiert der Prozess des 'shake off' (SO). Das einfallende Photon ionisiert das Atom, erfolgt diese Elektronenemission zeitlich schnell genug, sodass das zurückbleibende Elektron nicht vollständig relaxieren kann, befindet sich dieses Elektron nicht zwangsläufig in einem Eigenzustand des veränderten Potentials [235]. Der Überlapp zwischen dem abgeschirmten Zwei-Elektronen-Grundzustand und dem ungeschirmten ionisierten Ein-Elektron-Zustand gibt die Wahrscheinlichkeit des SO und damit die Emissionswahrscheinlichkeit eines zweiten Elektrons an [247]. Beide Prozesse weisen bzgl. des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  eine stark unterschiedliche Abhängigkeit von der Photonenenergie  $h\nu$  auf [227, 248].

Im Fall der Doppelionisation von He zeigt sich, dass das Maximum bei  $E_{excess} = 100$  eV aus dem KO-Anteil von  $T$  resultiert. Je höher  $E_{excess}$ , desto irrelevanter wird der KO und desto mehr dominiert der SO, weil der Überlapp zwischen der Wellenfunktion im Grundzustand und im ionisierten Zustand mit  $E_{excess}$  steigt [247]. Mögliche Interferenzbeiträge zwischen SO und KO müssen für eine Beschreibung der experimentellen Ergebnisse im Fall des He-Atoms nicht berücksichtigt werden [227, 235].

Anhand der für das He-Atom bekannten photonenergieabhängigen Anteile  $T_{SO}$  und  $T_{KO}$  wird überprüft, inwieweit ein einzelner Mechanismus zur Beschreibung der DPE-Ergebnisse an Festkörperoberflächen ausreicht. In Abb.5.3(b) sind die Anteile  $T_{KO}$  (M3, gepunktete Linie) und  $T_{SO}$  (M4, gestrichelte Linie) aus Ref.[227] eingezeichnet. Die Energie entlang  $E_{excess}$  wird analog zu den vorhergehenden Modellen M1 und M2 mit  $E_{scale} = 0,1$  (Gl.5.11) und die Absolutwerte von  $T$  anhand der experimentellen DPE-Ergebnisse im Bereich von  $E_{excess} = 20$  eV mit dem Faktor 2,4 skaliert. Aus Abb.5.3(b) wird deutlich, dass oberhalb  $E_{excess} = 20$  eV keine Übereinstimmung zwischen  $T_{KO}$  oder  $T_{SO}$  mit den experimentellen DPE-Ergebnissen für Ag(001) vorliegt. Die beiden theoretischen Anteile sind bei  $E_{excess} = 25$  eV um den Faktor 4 und bei  $E_{excess} = 50$  eV um den Faktor 7 kleiner als die DPE-Ergebnisse. Im Gegensatz dazu stimmen sowohl  $T_{SO}$  als auch  $T_{KO}$  für  $E_{excess} = 46$  bis 56 eV mit den (e,2e)-Ergebnissen aus Ref.[231] überein.

Material	Ag(001)	Cu(111)	NiO(001)
$E_0$	7,3 [11]	8,7 [20]	7,0 [249]
$\Phi_{SPE}$	4,4 [232, 233]	4,9 [234, 250]	4,5 [78]
$V_0 = E_0 + \Phi_{SPE}$	11,7	13,6	11,5

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Bindungsenergie  $E_0$  des Valenzbandbodens, der Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE}$  eines einzelnen Elektrons und des inneren Potentials  $V_0$  als Summe dieser beiden Werte [16]. Alle Energien sind in der Einheit eV angegeben.

**Modell 5 (M5, shake off + inneres Potential):** Aus Ref.[251] ist bekannt, dass die Wahrscheinlichkeit des SO nicht nur von der Energie  $E_{excess}$  (Gl.5.10) abhängig sondern auch von der für den SO nötigen Energie  $E_{SO}$  abhängig ist. Im Fall eines Atoms kann für  $E_{SO}$  nach Ref.[252] näherungsweise das Einfachionisationspotential  $I_P$  angenommen werden, welches im Fall des He-Atoms  $\Phi_{SPE}^{He} = 24,6$  eV ( $E_{SO}^{He}$ ) [241] entspricht. Für Festkörperoberflächen wird  $E_{SO}$  mithilfe des inneren Potentials  $V_0$  abgeschätzt. Da aus der Beugung niederenergetischer Elektronen bekannt ist, dass  $V_0$  von der Elektronenenergie abhängig ist [253], wird  $V_0$  näherungsweise als Summe aus Bindungsenergie  $E_0$  des Valenzbandbodens und Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE}$  angenommen [16]. Die Werte für  $V_0$  der untersuchten Materialien sind in Tab.5.1 zusammengefasst und sind alle in der vergleichbaren Größenordnung von  $V_0 = 12$  eV ( $= E_{SO}^{solid}$ ). Um den Unterschied in  $E_{SO}$  zwischen dem He-Atom und der Festkörperfläche zu berücksichtigen, wird der SO-Anteil entlang  $E_{excess}$  entsprechend dem Verhältnis aus  $E_{SO}^{He}$  zu  $E_{SO}^{solid}$  mit  $E_{scale} = 0,5$  skaliert.

Der so skalierte Anteil des SO ist in den Abb.5.3(b) eingezeichnet (M5, durchgezogene Linie) und die Skalierung entlang der  $T$ -Achse wird anhand der experimentellen Ergebnisse für  $E_{excess} < 15$  eV mit  $T_{scale} = 6$  bestimmt. Bis  $E_{excess} = 15$  eV ist der Verlauf von M5 vergleichbar zu den experimentellen Ergebnissen für  $T$ . Die experimentelle Erhöhung in  $T$  oberhalb  $E_{excess} = 15$  eV wird durch M5 nicht vollständig beschrieben. Die maximale Abweichung zwischen dem experimentellen Wert und M5 tritt bei  $E_{excess} = 50$  eV auf und entspricht einem Faktor 3.

In Analogie zu Abb.5.3(b) wurde anhand der experimentellen Ergebnisse für NiO(001) der Vergleich zu den für die DPE am He-Atom bekannten Modellen M1 und M3-M5 durchgeführt. Ähnlich wie im Fall der Metalle Ag(001) und Cu(111) kann auch für die Oxide NiO(001) und CoO(001) die Abhängigkeit des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  von der Photonenenergie  $h\nu$  nicht durch die entsprechenden Modelle der DPE am He-Atom beschrieben werden, wie der Unterschied um den Faktor 2 zwischen experimentellen Daten und der modellhaften Beschreibung durch M1 bzw. M3-M5 bei  $h\nu = 34$  eV zeigt (A3 in Abb.5.3(d)). Deshalb wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet.

**Zusammenfassung:** Weder für die Metalle Ag(001) und Cu(111) noch für die Oxide NiO(001) und CoO(001) ist eine auf der DPE am He-Atom basierende theoretische Beschreibung des experimentellen Verlaufs des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  als Funktion der Photonenenergie möglich. Demzufolge kann das grund-



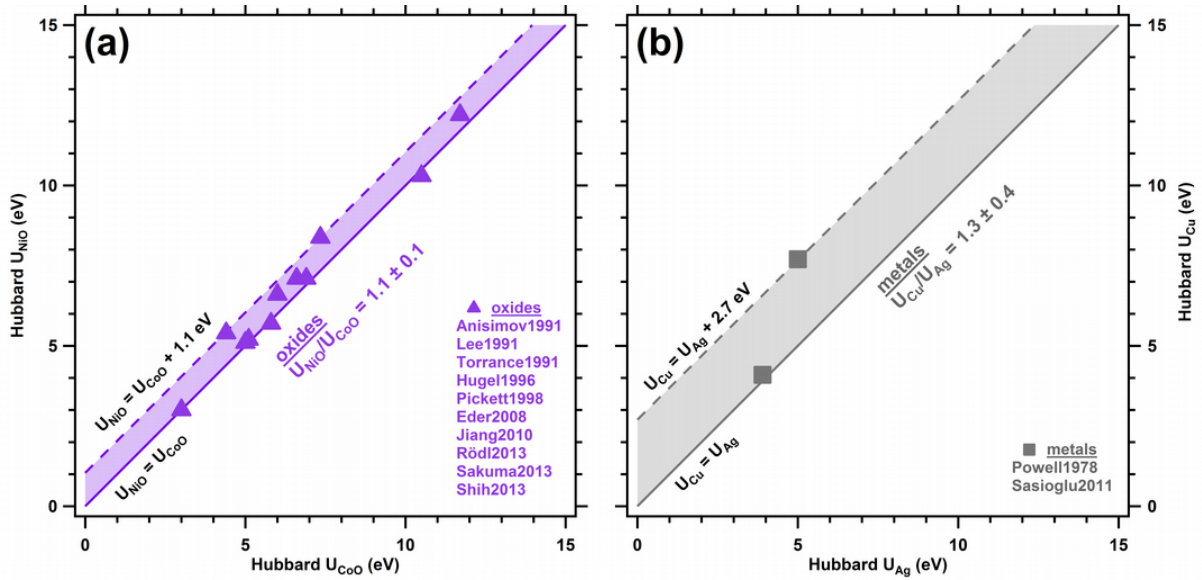


Abbildung 5.4: Zusammenfassung der experimentellen und theoretischen Werte von  $U_{NiO}$  gegen  $U_{CoO}$  (a) und  $U_{Cu}$  gegen  $U_{Ag}$  (b) [255–266]. Die durchgezogene und gestrichelte Linie entsprechen  $U_{NiO} = U_{CoO} + \Delta U$  ( $U_{Ag} = U_{Cu} + \Delta U$ ) mit  $\Delta U = 0$  bzw. 1,1 eV (2,7 eV).

gende Konzept zur theoretischen Beschreibung der DPE am He-Atom nicht auf die DPE an Festkörperoberflächen übertragen werden. Für ein tieferes Verständnis sind deshalb zukünftige theoretische Arbeiten notwendig, in denen explizit die beim Festkörper im Vergleich zum Atom unterschiedlichen Beiträge durch interne (e,2e) [105], die Beugung von Elektronenpaaren am Kristallgitter [35], den Einfluss der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte [103] und zusätzlicher DPE-Prozesse durch Augerübergänge [254] oder die plasmon-assistierte DPE [105] berücksichtigt werden.

### 5.1.2 Materialabhängigkeit von $T$

Im Rahmen der theoretischen Beschreibung der DPE an einem durch das Ein-Band-Hubbard-Modell [3, 107] beschriebenen System wurde in Ref.[36] der Einfluss auf die DPE-Rate  $\dot{N}_{Koinz}$  für verschieden stark korrelierte Elektronensysteme diskutiert. Die Variation der Elektron-Elektron-Wechselwirkung erfolgt über einen theoretischen Modellparameter  $U$ , der im Hubbard-Modell der Coulomb-Abstoßung der Elektronen entspricht [3].

Um einen Zusammenhang zwischen der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und dem DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitt  $T$  für unterschiedliche Materialien herzustellen, sind in den Abb. 5.4 verschiedene Werte für  $U_{NiO}$  gegen  $U_{CoO}$  (a) [255–264] und  $U_{Cu}$  gegen  $U_{Ag}$  (b) aufgetragen [265, 266]. Im Fall der Oxide beschreibt  $U$  die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei  $d$ -Elektronen im Valenzband. Zur Vergleichbarkeit wurden nur die Resultate verschiedener theoretischer bzw. empirischer Ansätze verwendet, in denen  $U$  für NiO und CoO bestimmt wurde (Dichtefunktionaltheorie [255, 259, 260, 262], Molekularfeldtheorie [255, 263, 264], Ionenmodell [256], Loka-

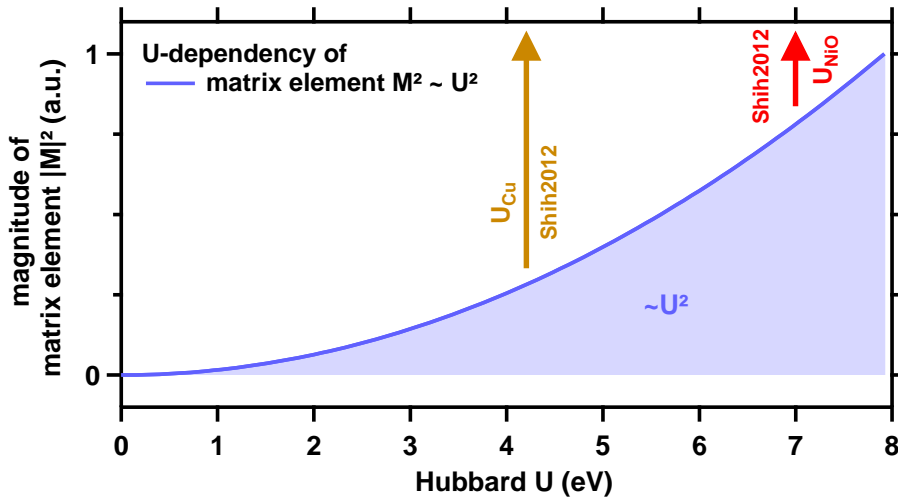


Abbildung 5.5: Beitrag des DPE-Matrixelements  $M$  zur DPE-Intensität als Funktion der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  aus Ref.[36] mit dem direkten Vergleich zwischen NiO und Cu aus Ref.[263].

le Dichtenäherung (LDA+ $U$ ) [258], Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [257], Gradientennäherung (GGA+ $U$ ) [261]). Demgegenüber entsprechen die angegebenen Werte für  $U_{Cu}$  und  $U_{Ag}$  in Abb.5.4(b) der Coulomb-Wechselwirkung zwischen  $d$ -Elektronen, welche anhand der Molekularfeldtheorie [266] theoretisch berechnet bzw. mithilfe der Augerelektronenspektroskopie anhand des  $L_3VV$ - für Cu bzw. des  $M_{4,51}VV$ -Augerübergangs für Ag empirisch abgeschätzt wurde [265].

Die gestrichelte Linie in Abb.5.4 gibt eine Abweichung  $\Delta U$  zwischen  $U_{NiO}$  und  $U_{CoO}$  bzw.  $U_{Cu}$  und  $U_{Ag}$  von  $\Delta U = 1,1$  bzw.  $2,7$  eV an. Im Vergleich der Oxide bzw. der Metalle zeigt sich trotz der Vielzahl an unterschiedlichen Ansätzen zur Bestimmung der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  zwischen den  $d$ -Elektronen eine relative Übereinstimmung zwischen NiO und CoO ( $U_{NiO}/U_{CoO} = 1,1 \pm 0,1$ ) bzw. Cu und Ag ( $U_{Cu}/U_{Ag} = 1,3 \pm 0,4$ ). Ausgehend davon wäre nach Ref.[36] eine vergleichbare DPE-Rate  $\dot{N}_{Koinz}$  zwischen Ag und Cu bzw. NiO und CoO zu erwarten, was qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen  $T_{NiO}/T_{CoO} = 1,0 \pm 0,3$  und  $T_{Cu}/T_{Ag} = 1,1 \pm 0,2$  im Energiebereich  $h\nu = 15$  bis  $30$  eV übereinstimmt (Abb.5.2).

In Ref.[36] wird die Abhängigkeit der DPE-Rate  $\dot{N}_{Koinz}$  von der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  in zwei Anteile unterschieden. Zum einen ist der Zwei-Teilchen-Ausgangszustand und demnach auch das DPE-Matrixelement  $M$  linear von  $U$  abhängig, womit folglich die DPE-Intensität, als zum Betragsquadrat von  $M$  proportionale Größe (Abs.2.3), quadratisch mit  $U$  ansteigt und im Grenzfall für  $U = 0$  verschwindet (Abb.5.5) [36]. Zur Abschätzung sind in Abb.5.5 die Werte für  $U_{NiO}$  und  $U_{Cu}$  aus derselben Ref.[263] angegeben (Molekularfeldtheorie). Daraus ergibt sich  $U_{NiO}/U_{Cu} = 1,7 \pm 0,1$ , sodass für das Verhältnis von  $\dot{N}_{Koinz}$  für NiO zu Cu ein theoretischer Wert von  $2,9 \pm 0,4$  berechnet wird. Dieses Ergebnis stimmt mit der experimentell bestimmten Größe  $T_{Oxid}/T_{Metall}$  von  $2,5 \pm 0,5$  im Energiebereich  $h\nu = 15$  bis  $35$  eV überein.

Der zweite Anteil in der Berechnung von  $\dot{N}_{Koinz}$  resultiert aus der Abhängigkeit der

Zwei-Teilchen-Zustandsdichte von der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  [36]. Im Rahmen des Ein-Band-Hubbard-Modells aus Ref.[36] weist die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte selbst eine  $U/W$ -Abhängigkeit mit  $W$  als Einteilchenbandbreite auf. Demnach nimmt die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte bei fester Bandbreite  $W$  mit steigendem  $U$  ab, da mehr Energie benötigt wird, die anwachsende Coulomb-Wechselwirkung  $U$  zwischen den Elektronen zu kompensieren und demnach eine Doppelbesetzung der einzelnen Atome im Fall höherer Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $U$  vermieden wird [36]. Dieses für das Ein-Band-Hubbard-Modell gültige Resultat kann nicht auf die untersuchten Materialien übertragen werden, da deren Zwei-Teilchen-Zustandsdichte deutlich komplexer als die des Ein-Band-Hubbard-Modells ist [103]. Ohne eine realistische Berechnung der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte in Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  ist es somit nicht möglich, den Beitrag der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte zu  $\dot{N}_{Koinz}$  anzugeben und mit den experimentellen Ergebnissen von  $T$  zu vergleichen.

Zusammenfassend stimmt die anhand der DPE-Matrixelemente  $M$  abgeleitete Abhängigkeit der DPE-Rate  $\dot{N}_{Koinz}$  von der Coulomb-Wechselwirkung ( $\dot{N}_{Koinz} \propto U^2$ ) mit den experimentellen Ergebnissen des DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts  $T$  überein. Dabei wird für die Metalle Ag(001) und Cu(111) und die Oxide NiO(001) und CoO(001) zwischen- als auch untereinander ein Zusammenhang zwischen dem experimentellen Verhältnis in  $T$  und der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  zwischen den  $d$ -Elektronen im Valenzband festgestellt. In Übereinstimmung zu Ref.[36, 37] kann somit mittels DPE der relative Unterschied zwischen verschiedenen stark korrelierten Elektronensystem abgeleitet werden.

## 5.2 Untergrundkorrektur in Doppelphotoemission

In diesem Abschnitt wird am Beispiel der DPE an Ag(001) der Einfluss der Einzelphotoemission in der DPE-Spektroskopie (DPE-Untergrund) sowie dessen Korrektur diskutiert. Zur Anregung der Elektronenpaare wurde  $h\nu = 32,2$  eV und  $s$ -polarisiertes Licht und zur Detektion die Spektrometereinstellung WideAngleMode (WAM) mit  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV verwendet (Abs.3.2).

Als Ergebnis ist in Abb.5.6(a,d) die zweidimensionale Flugzeitverteilung (2D-ToF-Verteilung) bzw. das zweidimensionale Energiespektrum (2D-Energiespektrum) gemessen bei einer Koinzidenzrate von  $\dot{N}_{Koinz} = 600$  s<sup>-1</sup> dargestellt (B1). Die  $x$ - bzw.  $y$ -Achse entspricht jeweils der Flugzeit  $t_{1,2}$  bzw. der kinetischen Energie  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen eines Paares und die Farbskala gibt die absolute Anzahl gemessener Elektronenpaare an. Gemäß Gl.3.10 in Abs.3.2.3 wurden die kinetischen Energien  $E_1$  und  $E_2$  mit  $\Delta E_{exp,off} = -0,75$  eV anhand der für Ag(001) aus den Ref.[232, 233] bekannten Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE} = 4,4$  eV korrigiert. Zusätzlich wurde in den 2D-Energiespektren die energieabhängige Spektrometerakzeptanz  $\Omega(E)$  gemäß Gl.3.11 aus Abs.3.2.4 berücksichtigt. Im weiteren Verlauf werden beide Korrekturen analog für die restlichen 2D-Energiespektren durchgeführt.

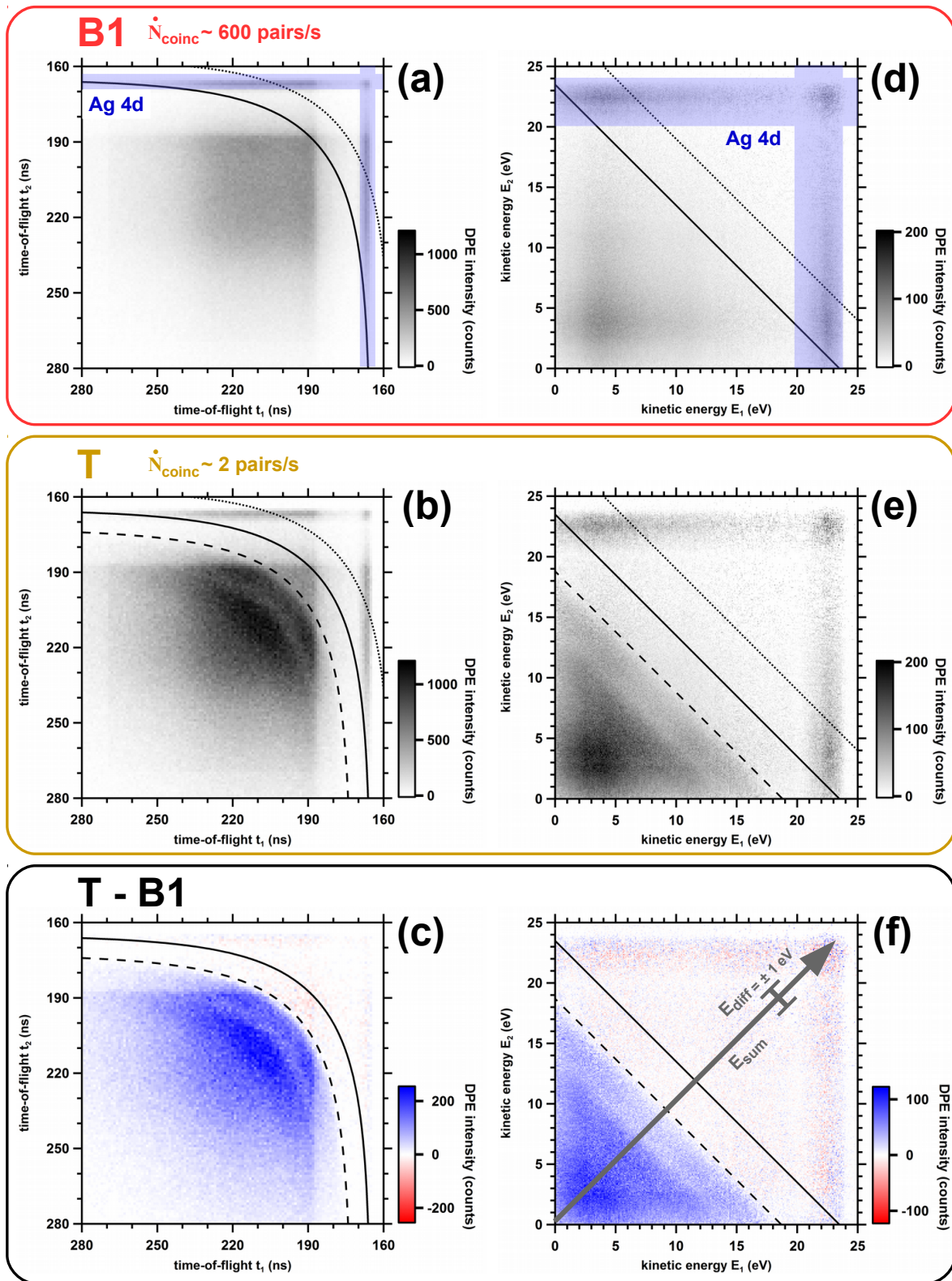


Abbildung 5.6: 2D-ToF-Verteilung (a-c) und 2D-Energiespektrum (d-f) gemessen an Ag(001) mit  $s$ -polarisiertem Licht bei  $h\nu = 32,3$  eV und unter den mit B1 (a,d) bzw. T (b,e) gekennzeichneten Photonenflüssen aus Abb.5.7. (c, f) entspricht der Differenz T - B1.  $E_{\text{sum}} = 29,0$  eV (gepunktete Linie), 23,5 eV (durchgezogene Linie) bzw. 18,7 eV (gestrichelte Linie) ist in (d-f) gekennzeichnet. Zwischen den 2D-Energiespektren (d-f) und den 2D-ToF-Verteilungen (a-c) ist  $E_{\text{sum}}$  aufgrund  $\Delta E_{\text{exp,off}} = -0,75$  eV um  $-2 \Delta E_{\text{exp,off}}$  verschoben (Gl.3.10 in Abs.3.2.3).

Sowohl in der 2D-ToF-Verteilung als auch in dem 2D-Energiespektrum der Messung B1 in den Abb.5.6(a,d) sind vertikale und horizontale Linien bei  $t_{1,2} = 165$  ns bzw.  $E_{1,2} = 23$  eV zu erkennen (blau). Diese Linien resultieren aus zufälligen Elektronenpaaren, die aus der Einzelphotoemission der  $d$ -Bänder an Ag(001) stammen [11]. Die weitere Intensität weist bei  $E_{1,2} = 4$  eV ein Maximum auf und konzentriert sich auf niedrigere Flugzeiten und Energien unterhalb der durchgezogenen Linie in den Abb.5.6(a,d). Diese Linie ist gegeben durch die maximale kinetische Summenenergie  $E_{sum}^{max}$  eines Elektronenpaares (Gl.2.15)

$$E_{sum}^{max} = h\nu - \Phi_{DPE} = h\nu - 2\Phi_{SPE} . \quad (5.14)$$

Dabei bezeichnet  $\Phi_{DPE}$  die Austrittsarbeit eines Elektronenpaares, die als Summe der Austrittsarbeit der einzelnen Elektronen  $\Phi_{SPE}$  angenommen wird. Die Richtung von  $E_{sum}$  entspricht der Diagonalen  $E_1 = E_2$  (Abb.5.6(f)). Im Fall von Ag(001) ergibt sich aus  $h\nu = 32,3$  eV und  $\Phi_{SPE} = 4,4$  eV [232, 233] der Wert  $E_{sum}^{max} = 23,5$  eV. Oberhalb davon können aufgrund der Energieerhaltung nur zufällige Elektronenpaare auftreten, während unterhalb davon die Gesamtintensität  $I_{Koinz}(E_1, E_2)$  gemäß Gl.5.1

$$I_{Koinz}(E_1, E_2) = I_{DPE}(E_1, E_2) + I_{2SPE}(E_1, E_2) \quad (5.15)$$

der Summe aus echtem  $I_{DPE}(E_1, E_2)$  und zufälligem Anteil  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  entspricht. Um den relativen Anteil von  $I_{DPE}(E_1, E_2)$  zu  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  zu bestimmen, ist in Abb.5.7 die Koinzidenzrate  $\dot{N}_{Koinz}$  für Ag(001) bei  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertem Licht als Funktion der Rate der detektierten Einzelelektronen  $\dot{N}_{SPE}$  bzw. der mittleren Anzahl an Photonen pro Puls  $\dot{N}_{Photon}$  dargestellt. Der in der Messung B1 (Abb.5.6(a,d)) verwendete Photonenfluss  $\dot{N}_{Photon} = (28,4 \pm 6,2)$  Photonen pro Puls entspricht nach Abb.5.7 einem Verhältnis von echten zu zufälligen Elektronenpaaren von 1 : 10. Demnach dominiert der zufällige Anteil  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  das gesamte Messsignal  $I_{Koinz}(E_1, E_2)$  (Gl.5.15). Für den umgekehrten Fall, d.h. das Signal der echten  $I_{DPE}(E_1, E_2)$  überragt das der zufälligen Elektronenpaare  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$ , muss der Photonenfluss soweit reduziert werden, dass dieser unterhalb des Kreuzungspunktes zwischen zufälligen und echten Paaren liegt (Kreuz in Abb.5.7).

Dies ist der Fall bei dem um den Faktor 30 niedrigeren Photonenfluss  $\dot{N}_{Photon} = (0,8 \pm 0,4)$  Photonen pro Puls in der Messung T aus Abb.5.7. Dabei ergibt sich ein Verhältnis von echten zu zufälligen Elektronenpaaren von 3 : 1. Die 2D-ToF-Verteilung bzw. das 2D-Energiespektrum der mit T bezeichneten Messung ist in Abb.5.6(b,e) dargestellt. Im Vergleich mit den Abb.5.6(a,d) wird deutlich, dass sich die jeweiligen Verteilungen oberhalb  $E_{sum}^{max}$  (durchgezogene Linie) gleichen. Im Gegensatz dazu wird unterhalb  $E_{sum}^{max}$  aufgrund des unterschiedlichen Verhältnisses von echten zu zufälligen Elektronenpaaren ein deutlicher Intensitätsunterschied in den Abb.5.6(b,e) der Messung T im Vergleich zu denen von B1 (a,d) beobachtet. Das Messsignal tritt nur innerhalb der dreieckigen Fläche unterhalb  $E_{sum} = 18,8$  eV auf (gestrichelte Linie) und steigt mit sinkender  $E_{sum}$  an. Zur Quantifizierung ist in Abb.5.8(a) die DPE-Intensität als Funktion der Summenenergie

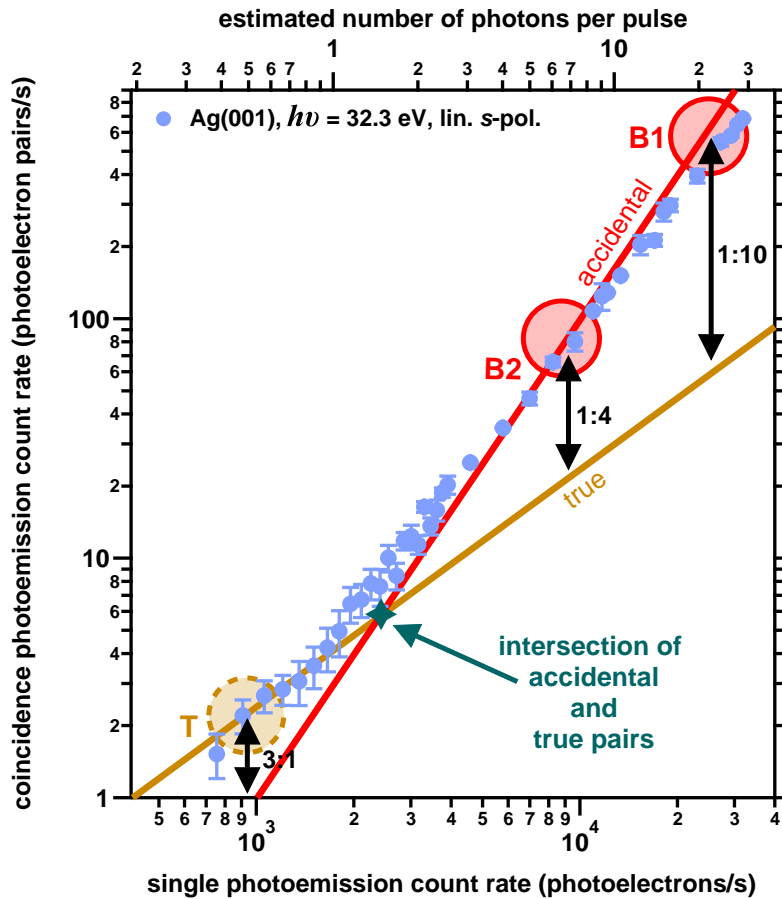


Abbildung 5.7: Doppelt logarithmische Darstellung der DPE-Rate von Ag(001) bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  als Funktion der Einzelphotoemissionsrate und des abgeschätzten Photonflusses. Die Photonflüsse für die drei verschiedenen Messungen T, B1 und B2 sind gekennzeichnet. Das Kreuz markiert den Punkt, an dem der Anteil zufälliger und echter Paare identisch ist. Der Photonfluss wurde unter Berücksichtigung der maximalen Spektrometerakzeptanz  $\Omega_S = 3\%$ , des Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts für Ag  $\sigma_{SPE}^{Ag} = 10\%$  bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  [174], der Detektionsnachweiswahrscheinlichkeit der Elektronen  $\epsilon_R = 50\%$  [155] und der Repetitionsrate des Lasers  $f_{rep} = 0,717 \text{ MHz}$  anhand der Einzelphotoemissionsrate abgeschätzt (Abs.4.1).

$E_{sum}$  dargestellt, deren Richtung in Abb.5.6(f) angegeben ist. Demnach sind insgesamt in der Messung T im Vergleich zu B1 unterhalb  $E_{sum}^{max}$  (durchgezogen) drei wesentliche Anstiege in der DPE-Intensität bei  $E_{sum} = 18,8$  (gestrichelt),  $14,4$  und  $9,0 \text{ eV}$  zu erkennen. Nichtsdestotrotz trägt auch in T der Anteil der zufälligen Elektronenpaare signifikant zum Messsignal bei, da oberhalb  $E_{sum} = 18,8 \text{ eV}$  die Summenenergiespektren von B1 und T trotz der unterschiedlichen Verhältnisse von echten zu zufälligen Elektronenpaaren absolut identisch sind (Abb.5.8(a)).

Da in der Messung B1 der zufällige Anteil  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  das Messsignal  $I_{Koinz}(E_1, E_2)$  nahezu vollständig dominiert, wird dieser nachfolgend zur Korrektur des zufälligen Untergrunds  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  in der Messung T verwendet. Zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Messzeiten der einzelnen Messungen T und B1 wurde die Zahl der Elektronenpaare oberhalb  $E_{sum} = 29 \text{ eV}$  (Strichpunktlinie in den Abb.5.6(a,b,d,e)) für T und B1

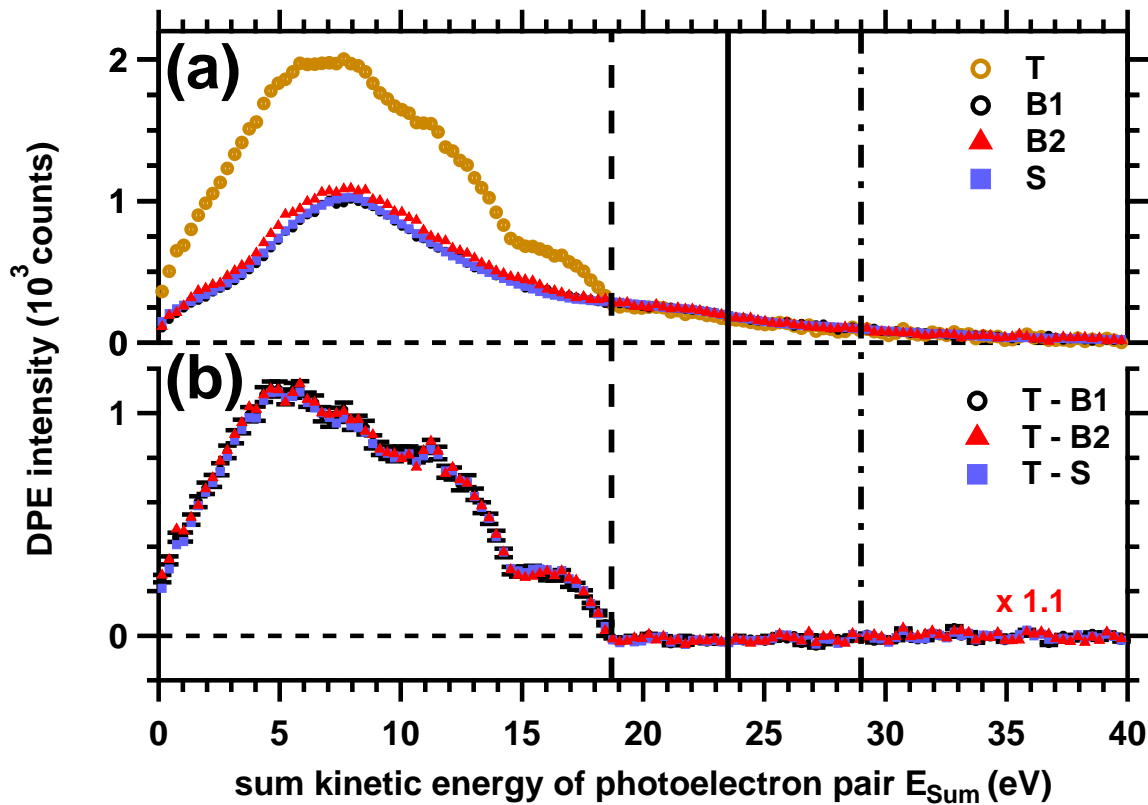


Abbildung 5.8: (a) Summenenergiespektren von Ag(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3$  eV mit s-polarisiertem Licht für die Messungen  $T$ ,  $B1$  und  $B2$  aus Abb.5.7. Das anhand des Einzelphotoemissionsspektrums berechnete Summenenergiespektrum  $S$  ist zusätzlich dargestellt. (b) Untergrund-korrigierte Summenenergiespektren der Messung  $T$ . Der Untergrund wird jeweils anhand der Messung  $B1$  ( $T-B1$ ),  $B2$  ( $T-B2$ ) bzw.  $S$  ( $T-S$ ) korrigiert.  $E_{sum} = 29,0$  eV (gepunktete Linie),  $23,5$  eV (durchgezogene Linie) bzw.  $18,7$  eV (gestrichelte Linie) ist gekennzeichnet. Der Integrationsbereich der Summenenergiespektren beträgt  $E_{diff} = \pm 1$  eV (Abb.5.6(f)).

bestimmt und entsprechend wurde das Verhältnis dieser Werte bei der Berechnung von  $T-B1$  berücksichtigt. Als Folge ist in den resultierenden Verteilungen in den Abb.5.6(c,f) der zufällige Untergrund korrigiert. Deutlich wird dies daran, dass die aus der Einzelphotoemission der  $d$ -Bänder resultierenden horizontalen und vertikalen Linien bei  $t_{1,2} = 165$  ns bzw.  $E_{1,2} = 23$  eV in den Abb.5.6(c,f) vollständig korrigiert sind. Demnach tritt in dem Untergrund-korrigierten Summenenergiespektrum in Abb.5.8 ( $T-B1$ , schwarz) oberhalb  $E_{sum}^{max}$  keine DPE-Intensität auf. Darüber hinaus weist die DPE-Intensität analog zur Messung  $T$  ein Ansteigen bei  $E_{sum} = 18,8$  (gestrichelt),  $14,4$  und  $9,0$  eV auf. Die detaillierte Diskussion der 2D-Energiespektren der Elektronenpaare unterhalb  $E_{sum}^{max}$  erfolgt erst im Anschluss in Abs.5.3.1.

Da als Grundlage dieser Methode vorausgesetzt wird, dass der zufällige Untergrund unabhängig vom Photonenfluss ist, wurde zum experimentellen Nachweis ein weiteres DPE-Experiment bei verringertem  $\dot{N}_{Photon} = (10,2 \pm 1,0)$  Photonen pro Puls durchgeführt ( $B2$  in Abb.5.7). Aufgrund des um den Faktor 3 kleineren Photonenflusses im Vergleich zu  $B1$ , beträgt das Verhältnis von echten zu zufälligen Elektronenpaaren  $1:3$  ( $B2$ ) statt

1:10 (B1) (Abb.5.7). Das aus der Messung B2 resultierende Summenenergiespektrum ist in Abb.5.8(a) und das analog zu vorher berechnete Untergrund-korrigierte Summenenergiespektrum T-B2 ist in (b) dargestellt. Beide Ergebnisse stimmen mit denen der Messung B1 überein. Demzufolge ist der auf diese Weise bestimmte zufällige Untergrund vom Photonenfluss selbst unabhängig und kann nachfolgend zur Korrektur verwendet werden. Aus dem unterschiedlichen Verhältnis von echten zu zufälligen Elektronenpaaren von 1:10 in B1 und 1:3 in B2 resultiert, dass B1 in Bezug auf den gleichen zufälligen Anteil einen relativ gesehenen höheren Anteil echter Paare als B2 enthält. Demzufolge ist die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität T-B1 um den Faktor 1,1 höher als die von T-B2 (Abb.5.8(b)).

Grundsätzlich sind damit zur Korrektur des zufälligen Untergrunds nur zwei DPE-Messungen nötig, die bei jeweils unterschiedlichen Verhältnissen von echten zu zufälligen Elektronenpaaren gemessen werden. Die optimale Bestimmung des zufälligen Untergrunds erfolgt unter Vermeidung möglicher Raumladungseffekte (Abs.4.1) bei einem möglichst hohen Photonenfluss, damit gemäß Gl.5.15 der Beitrag der zufälligen Elektronenpaare  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  das Messsignal  $I_{Koinz}(E_1, E_2)$  dominiert. Im Gegensatz dazu muss die anschließende Messung im Vergleich zur ersten Messung bei einem niedrigerem Photonenfluss  $\dot{N}_{Photon}$  durchgeführt werden. Der Absolutwert von  $\dot{N}_{Photon}$  ist dabei nicht entscheidend, solange in der zweiten Messung das Verhältnis von echten zu zufälligen Elektronenpaaren höher als in der ersten Messung ist.

Zur Veranschaulichung werden nachfolgend zwei unterschiedliche Fälle diskutiert. Dabei wird der zufällige Untergrund jeweils durch die Messung B1 bestimmt und anhand dessen wird für die Messung T bzw. B2 in Abhängigkeit der Messzeit  $t_{exp}$  das Untergrund-korrigierte Summenenergiespektrum  $I_{exp}(t_{exp}, E_{sum})$  von T-B1 bzw. B2-B1 sowie die quadratische Abweichung  $u_R$

$$u_R(t_{exp}) = \left( \int dE_{sum} \left( I_{ref}(E_{sum}) - c \cdot I_{exp}(t_{exp}, E_{sum}) \right)^2 \right)^{1/2} \quad (5.16)$$

zwischen  $I_{exp}(t_{exp}, E_{sum})$  und einem Vergleichsspektrum  $I_{ref}(E_{sum})$  berechnet. Als Vergleichsspektrum  $I_{ref}(E_{sum})$  wird das Untergrund-korrigierte Summenenergiespektrum der Messung T-B1 aus Abb.5.8(b) nach  $t_{exp,T} = 270$  Stunden verwendet. Der Faktor  $c$  in Gl.5.16 ist notwendig, um die absoluten Intensitäten von  $I_{ref}$  und  $I_{exp}$  aneinander anzupassen.

Das Ergebnis in Abb.5.9(a) stellt den anhand der integrierten Gesamtintensität von  $I_{ref}$  normierten Wert von  $u_R$  in Abhängigkeit von  $t_{exp}$  für T-B1 und B2-B1 (rot bzw. blau) dar. Da die Anzahl der echten Elektronenpaare linear mit  $t_{exp}$  ansteigt, entspricht der Verlauf in Abb.5.9(a) dem des relativen statistischen Fehlers. Dementsprechend sinkt  $u_R$  mit steigender Messzeit  $t_{exp}$  gemäß  $\propto t_{exp}^{-1/2}$  (graue Linie in Abb.5.9(a)). Darüber hinaus ist anhand Abb.5.9(a) zu erkennen, dass unabhängig von der Wahl der Messung T bzw. B2 der Fehler  $u_R$  nur von  $t_{exp}$  abhängig ist, da nach  $t_{exp} = 2$  Stunden T-B1 (rot)



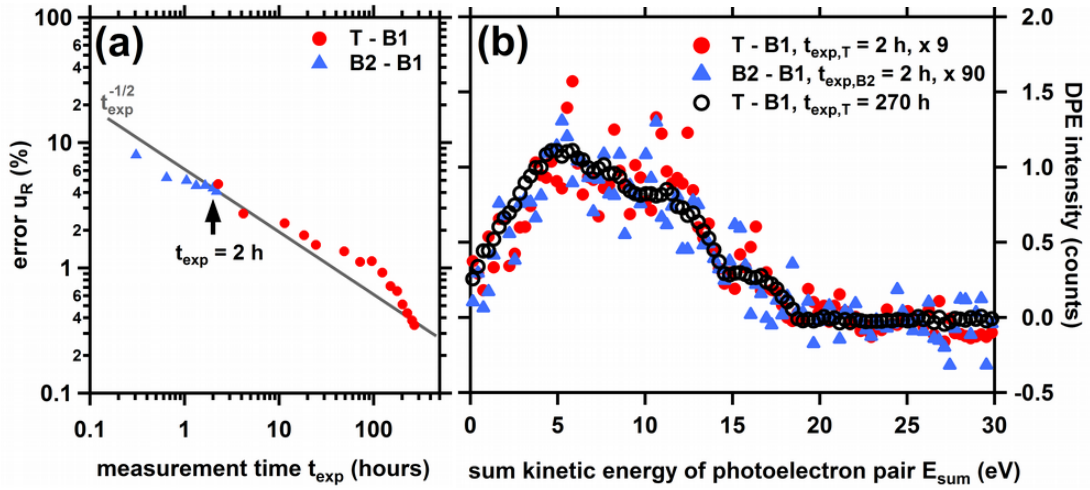


Abbildung 5.9: (a) Normierte mittlere quadratische Abweichung  $u_R$  zwischen dem nach verschiedenen Zeiten  $t_{exp}$  bestimmten Untergrund-korrigierten Summenenergiespektrum  $I_{exp}$  der Messungen T - B1 (rot) bzw. B2 - B1 (blau) und dem Referenzspektrum  $I_{ref}$  der Messung T - B1 nach  $t_{exp,T} = 270$  Stunden (Gl.5.16). Die Normierung erfolgt anhand der integrierten Gesamtintensität von  $I_{ref}$ . Der Verlauf von  $u_R$  entspricht dem erwarteten  $\propto t_{exp}^{-1/2}$ -Abfall des relativen statistischen Fehlers. (b) Untergrund-korrigierte Summenenergiespektren von B2 - B1 und T - B1 nach  $t_{exp,T} = 2$  bzw. 270 Stunden.

und B2 - B1 (blau) den gleichen relativen Fehler aufweisen. Zur Veranschaulichung sind in Abb.5.9(b) die Untergrund-korrigierten Summenenergiespektren von T - B1 (rot) und B2 - B1 (blau) nach  $t_{exp} = 2$  Stunden dargestellt, welche beide im Rahmen des statistischen Fehlers miteinander übereinstimmen. Zusammenfassend ist damit für ein optimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis einzig die Messzeit  $t_{exp}$  entscheidend. Beim Vergleich von T - B1 (rot) und B2 - B1 (blau) in Abb.5.9(b) ist zu beachten, dass bei gleichem zufälligen Anteil aufgrund des erhöhten Verhältnisses von echten zu zufälligen Elektronenpaaren in der Messung T relativ zu B mehr echte Elektronenpaare in T - B1 als in B2 - B1 enthalten sind ( $\times 10$ ).

Zur Korrektur des DPE-Untergrunds ist nicht zwingend eine Messung bei erhöhtem Photonenfluss nötig. Als Alternative kann die in Ref.[53, 230] verwendete Methode genutzt werden. Da der zufällige Untergrund aus zwei unabhängig voneinander angeregten Elektronen besteht, wird angenommen, dass der Beitrag der zufälligen Elektronenpaare  $I_{2SPE}(E_1, E_2)$  durch das Produkt der Einzelphotoemissionsspektren  $I_{SPE}(E)$  gemäß

$$I_{2SPE}(E_1, E_2) = I_{SPE}(E_1) \cdot I_{SPE}(E_2) \quad (5.17)$$

gegeben ist [53]. Zum Vergleich ist in Abb.5.8(a) das resultierende Summenenergiespektrum des zufälligen Untergrunds dargestellt (S). Dabei wurde das dafür nötige Einzelphotoemissionsspektrum bei einem Photonenfluss von  $\dot{N}_{Photon} = (0,6 \pm 2,0)$  gemessen. Anschließend wurde analog zu vorher anhand der integrierten Anzahl der Elektronenpaare oberhalb  $E_{sum} = 29$  eV das Untergrund-korrigierte Summenenergiespektrum T - S berechnet (Abb.5.8(b)). Im gesamten Summenenergiebereich ist eine Übereinstimmung zu den

bisherigen Ergebnissen (T-B1 bzw. T-B2) zu erkennen. Die Methode aus Ref.[53, 230] bietet dabei den Vorteil, dass auch bei experimentell nicht ausreichend hohem Photonenfluss der zufällige Untergrund bestimmt werden kann. Darüber hinaus werden mögliche Raumladungseffekte vermieden (Abs.4.1). Andererseits können mit dieser Methode nicht die experimentellen Unterschiede, die bei der Nutzung der beiden Elektronenspektrometer in der Paardetektion auftreten, berücksichtigt werden.

Zusammenfassend wurde damit in diesem Abschnitt eine Methode zur Korrektur des zufälligen Untergrunds in der DPE-Spektroskopie am Beispiel der DPE an Ag(001) bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  diskutiert. Dazu wird der Untergrund durch eine Messung bei hohem Photonenfluss bestimmt und nachträglich in einer bei niedrigerem Photonenfluss korrigiert. Der relative Fehler der Untergrund-korrigierten Intensität ist dabei allein von der Messzeit und selbst unabhängig von der Wahl des Photonenflusses, solange sich die Verhältnisse von echten zu zufälligen Elektronenpaaren der beiden verwendeten Messungen voneinander unterscheiden.

## 5.3 Doppelphotoemission an Ag(001) und Cu(111)

Im vorhergehenden Abs.5.2 wurde der Einfluss des zufälligen Untergrunds in der DPE-Spektroskopie und eine Methode zur Korrektur am Beispiel der experimentellen Ergebnisse an Ag(001) diskutiert. Der zufällige Untergrund wird dabei anhand einer DPE-Messung bei erhöhtem Photonenfluss bestimmt und nachträglich in der Messung bei niedrigerem Photonenfluss korrigiert. Als Folge werden in den beiden anschließenden Abs.5.3.1 und 5.3.2 nur die Untergrund-korrigierten 2D-Energiespektren bzw. Impulsverteilungen der Elektronenpaare an Ag(001) und Cu(111) diskutiert. Dabei wurde zur Anregung der Elektronenpaare für beide Übergangsmetalle jeweils  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertes Licht bzw.  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  und  $p$ -polarisiertes Licht verwendet.

Die jeweiligen Messungen wurden unter den Spektrometereinstellung WideAngleMode (WAM) mit  $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$  und  $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$  durchgeführt (Abs.3.2). Im Anschluss werden die kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen anhand der Austrittsarbeit von Ag(001) ( $\Phi_{SPE} = 4,4 \text{ eV}$  [232, 233]) und Cu(111) ( $\Phi_{SPE} = 4,9 \text{ eV}$  [234]) korrigiert (Gl.3.10 in Abs.3.2.3). Zusätzlich wurde in den 2D-Energiespektren die energieabhängige Spektrometerakzeptanz  $\Omega(E)$  berücksichtigt (Gl.3.11 in Abs.3.2.4).

### 5.3.1 Energieverteilung

In diesem Abschnitt werden auf Grundlage der kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen die Elektronenpaare hinsichtlich der Summenenergie  $E_{sum} = E_1 + E_2$  und der Differenzenergie  $E_{diff} = E_1 - E_2$  klassifiziert. Dabei werden die experimentellen DPE-Resultate anhand einer modellhaften Beschreibung der DPE an Ag(001) und Cu(111) diskutiert.

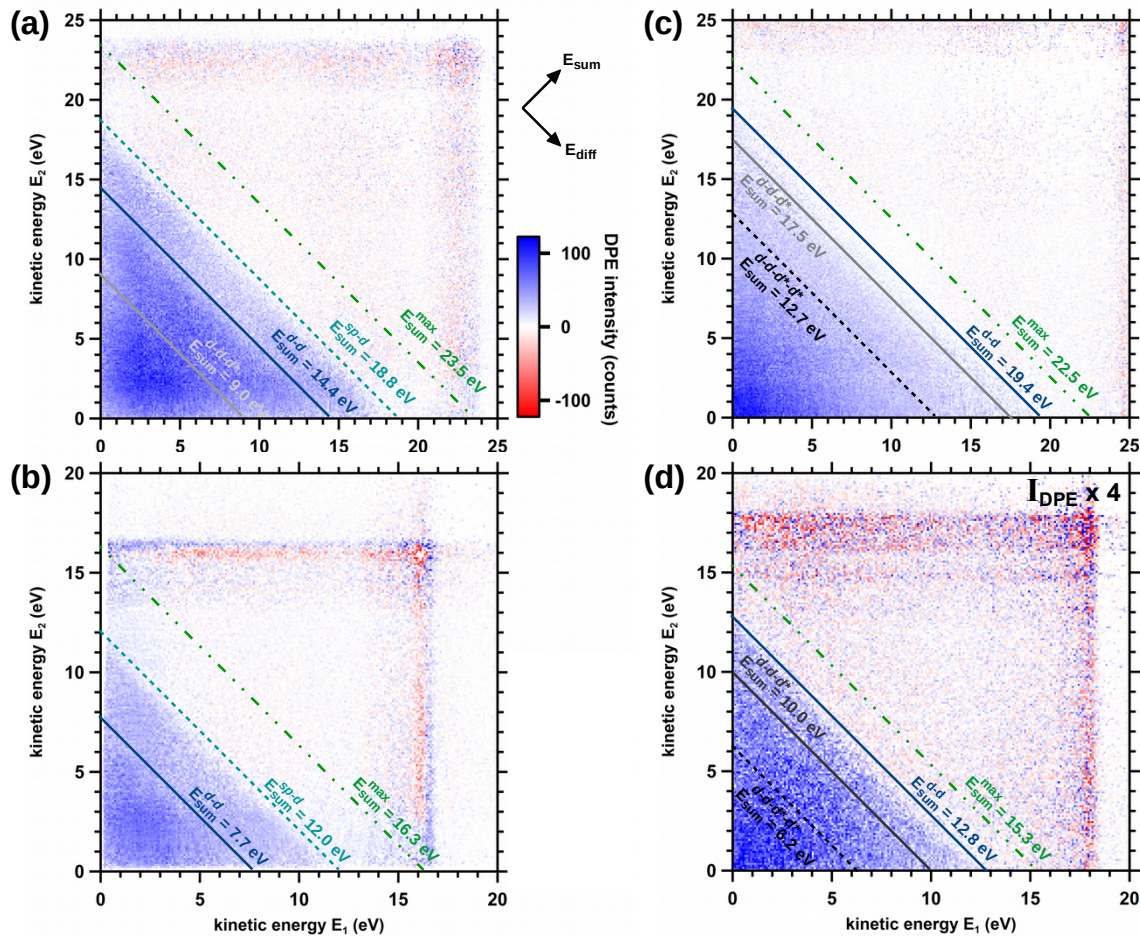


Abbildung 5.10: 2D-Energiespektren für Ag(100) (a,b) und Cu(111) (c,d) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertem Licht (a,c) und  $h\nu = 25,1$  eV und  $p$ -polarisiertem Licht (b,d).

### 5.3.1.1 Klassifizierung bzgl. der Summenenergie

In Abb.5.10(a,b) sind die 2D-Energiespektren für Ag(001) dargestellt. Der Energiebereich, indem echte Elektronenpaare auftreten können, liegt aufgrund der Energieerhaltung unterhalb der maximalen Summenenergie der Elektronen eines Elektronenpaares  $E_{sum}^{max}$  (Strichpunktlinie in Abb.5.10(a,b)). Dabei beträgt  $E_{sum}^{max} = 23,5$  bzw.  $16,3$  eV für  $h\nu = 32,3$  bzw.  $25,1$  eV und der angenommenen Austrittsarbeit des Elektronenpaares  $\Phi_{DPE} = 2\Phi_{SPE}$  (Gl.5.14). Die Richtung der Summenenergie  $E_{sum}$  entspricht einer Diagonalen entlang  $E_1 = E_2$ . Unterhalb  $E_{sum}^{max}$  treten in Abb.5.10(a,b) verschiedene Anstiege in der DPE-Intensität auf, die entsprechend mit  $E_{sum}^{sp-d}$  (gestrichelte Linie),  $E_{sum}^{d-d}$  (durchgezogene blaue Linie) und  $E_{sum}^{d-d-d^*}$  (durchgezogene graue Linie) bezeichnet werden. Insgesamt steigt die DPE-Intensität mit sinkendem  $E_{sum}$  an und ist unterhalb  $E_{sum}^{d-d-d^*}$  am höchsten. Im Gegensatz dazu verschwindet die DPE-Intensität zwischen  $E_{sum}^{max}$  und  $E_{sum}^{sp-d}$  näherungsweise und die in diesem Energiebereich summierte Intensität entspricht für  $h\nu = 32,3$  eV etwa 1% der integrierten Gesamtintensität unterhalb  $E_{sum}^{max}$ .

Zur Quantifizierung der einzelnen Beiträge in Abhängigkeit von  $E_{sum}$  werden weiterführend die in den Abb.5.11(a,b) dargestellten Summenenergiespektren anhand der Un-

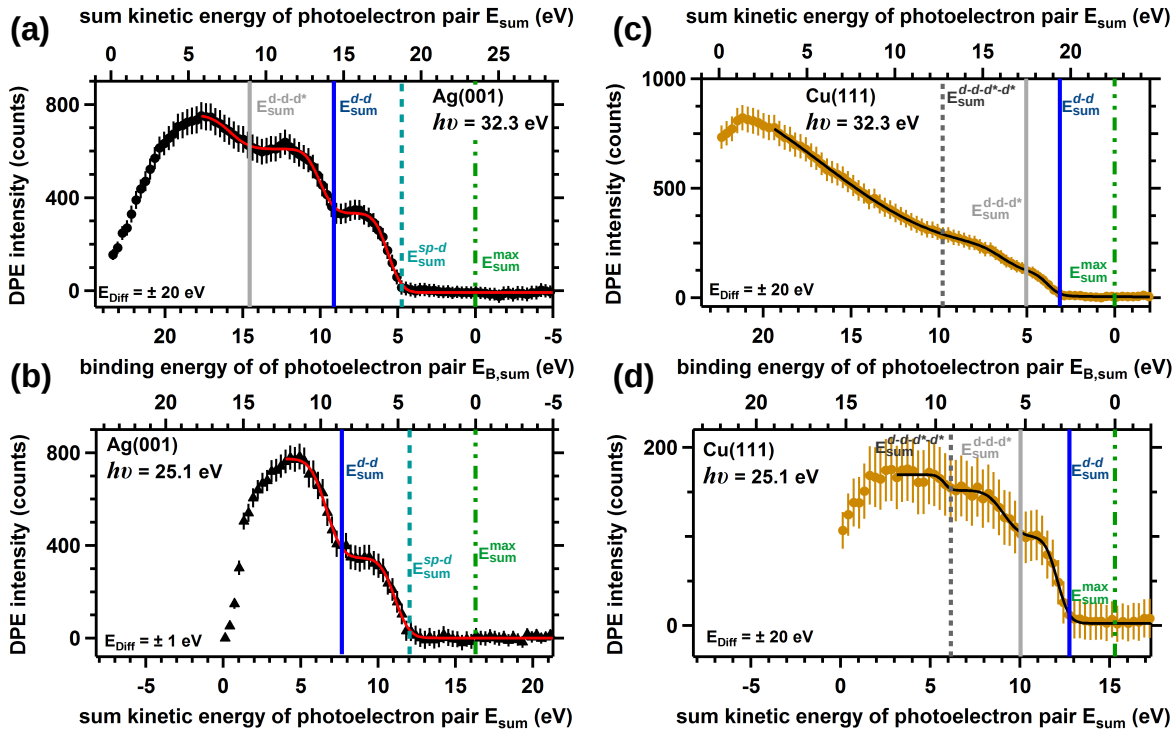


Abbildung 5.11: Summenenergiespektren für Ag(100) (a,b) und Cu(111) (c,d), gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertem Licht (a,c) und  $h\nu = 25,1$  eV und  $p$ -polarisiertem Licht (b,d). Die durchgezogene Kurve (rot (a,b) und schwarz (c,d)) entspricht der Anpassung mit einer entsprechenden Anzahl an Stufenfunktionen.

tergrund-korrigierten 2D-Energiespektren aus Abb.5.10(a,b) verwendet. Als zusätzliche  $x$ -Achse ist für den direkten Vergleich bei unterschiedlichen Photonenergien  $h\nu$  die Bindungsenergie des Elektronenpaares  $E_{B,sum}$  bezogen auf  $E_{sum}^{max}$  angegeben (Gl.2.15 in Abs.2.3).

Anhand der Summenenergiespektren ist deutlich zu erkennen, dass die DPE-Intensität zwischen  $E_{sum}^{max}$  und  $E_{sum}^{sp-d}$  verschwindet. Dabei ist die integrierte DPE-Intensität oberhalb  $E_{sum}^{sp-d}$  in den Abb.5.11(a,b) jeweils kleiner als 1% der integrierten Gesamtintensität. Der erste Anstieg in der DPE-Intensität tritt bei  $E_{B,sum}^{sp-d} = 4,7$  bzw.  $4,3$  eV für  $h\nu = 32,3$  bzw.  $25,1$  eV auf. Für beide Photonenergien ist in Bezug zur absoluten Intensität der Zuwachs in der DPE-Intensität bei  $E_{B,sum}^{sp-d}$  vergleichbar mit dem bei  $E_{B,sum}^{d-d} = 9,1$  bzw.  $8,6$  eV. Darüber hinaus ist im Fall von  $h\nu = 32,3$  eV ein dritter Anstieg in der DPE-Intensität bei  $E_{B,sum}^{d-d-d^*} = 14,6$  eV zu erkennen, welcher einem Drittel der Anstiege bei  $E_{B,sum}^{sp-d}$  bzw.  $E_{B,sum}^{d-d}$  entspricht. Die jeweiligen Werte von  $E_{B,sum}$  wurden mithilfe einer Anpassung mit drei bzw. zwei Stufenfunktionen anhand Abb.5.11(a,b) bestimmt (schwarze Kurve) und sind in Tab.5.2 angegeben.

Im Vergleich stimmen die Werte für  $E_{B,sum}^{sp-d}$ ,  $E_{B,sum}^{d-d}$  und  $E_{B,sum}^{d-d-d^*}$  mit Vielfachen der minimalen Bindungsenergie der Ag- $4d$ -Elektronen von  $E_B^d = 4$  eV aus Ref.[11, 66] überein. Da die Bindungsenergie der Elektronenpaare bis einschließlich  $E_{B,sum}^{sp-d}$  kleiner als  $E_B^d$  ist, werden diese als  $sp-sp$ -Elektronenpaare interpretiert. Die  $sp-sp$ -Elektronenpaare bestehen aus jeweils zwei  $sp$ -Elektronen und das Energieschema der  $sp-sp$ -Anregung ist in Abb.5.12(a)

Material	Ag(001)		Cu(111)	
$\Phi_{SPE}$	$4,4 \pm 0,1$ [232, 233]		$4,9 \pm 0,1$ [234]	
$h\nu$	$32,3 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,1$	$32,3 \pm 0,1$	$25,1 \pm 0,1$
$E_{sum}^{max}$	$23,5 \pm 0,3$	$16,3 \pm 0,3$	$22,5 \pm 0,3$	$15,3 \pm 0,3$
$E_{B,sum}^{max}$	$0,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,4$
$E_{sum}^{sp-d}$	$18,8 \pm 0,4$	$12,0 \pm 0,5$	-	-
$E_{B,sum}^{sp-d}$	$4,7 \pm 0,7$	$4,3 \pm 0,8$	-	-
$E_{sum}^{d-d}$	$14,4 \pm 0,4$	$7,7 \pm 0,4$	$19,4 \pm 0,5$	$12,8 \pm 0,5$
$E_{B,sum}^{d-d}$	$9,1 \pm 0,7$	$8,6 \pm 0,7$	$3,1 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,8$
$E_{sum}^{d-d-d^*}$	$9,0 \pm 0,7$	-	$17,5 \pm 0,7$	$10,4 \pm 0,7$
$E_{B,sum}^{d-d-d^*}$	$14,6 \pm 1,0$	-	$5,0 \pm 1,0$	$5,3 \pm 1,0$
$E_{sum}^{d-d-d^*-d^*}$	-	-	$12,7 \pm 0,9$	$6,2 \pm 0,8$
$E_{B,sum}^{d-d-d^*-d^*}$	-	-	$9,8 \pm 1,2$	$9,2 \pm 1,1$

Tabelle 5.2: Zusammenfassung von  $E_{sum}$  und  $E_{B,sum}$  für Ag(001) und Cu(111) anhand der Ergebnisse aus Abb.5.11 (a-d). Alle Energien sind in der Einheit eV angegeben.

dargestellt. Mit steigender Bindungsenergie  $E_{B,sum}$  ist es anhand Abb.5.12(a) möglich, dass mindestens ein  $d$ -Elektron an der Elektronenpaaremission beteiligt ist. Damit entspricht der Zuwachs der DPE-Intensität bei  $E_{B,sum}^{sp-d}$  dem durch  $sp-d$ -Elektronenpaare, während unterhalb  $E_{B,sum}^{d-d}$  die Emission von  $d-d$ -Elektronenpaaren erfolgt (Abb.5.12(a)). Weiterführend würde die Anregung ab  $E_{B,sum}^{d-d-d^*}$  anhand der Energieerhaltung einem Anregungsprozess mit drei beteiligten  $d$ -Elektronen gleichkommen, von denen zwei Elektronen oberhalb des Vakuumniveaus ( $E_{vac}$ ) angeregt werden und ein Elektron zum Fermi-Niveau  $E_F$  angeregt wird (Abb.5.12(a)). Dieser Prozess wäre damit analog zu den in der Einzelphotoemission beobachteten 'shake up'-Prozessen [267] und könnte als Anregung eines Exzitons während des DPE-Prozesses betrachtet werden [268, 269]. Alternativ stimmt  $E_{B,sum}^{d-d-d^*}$  näherungsweise mit der Bindungsenergie eines stark lokalisierten Zwei-Loch-Endzustands ( $4d^{-2}$ ) von 16,4 eV überein [270], welcher durch die Anregung zweier  $d$ -Elektronen eines Atoms infolge der starken Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Löchern entsteht [270, 271]. Dieser Beitrag ist aufgrund der geringen energetischen Breite von  $\approx 1$  eV [270] jedoch zunächst auszuschließen.

Insgesamt ist somit für Ag(001) eine bandabhängige Unterscheidung zwischen  $sp-sp$ -,  $sp-d$ - und  $d-d$ -Elektronenpaare möglich, deren Grundlage die Ein-Teilchen-Zustandsdichte darstellt. Um die auf der Ein-Teilchen-Zustandsdichte basierende Interpretation hinsichtlich der zu erwartenden energetischen Lage und absoluten DPE-Intensität zu überprüfen, werden nachfolgend die experimentellen Summenenergiespektren aus den Abb.5.11(a,b) mit einer modellhaften Beschreibung der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte eines schwach korrelierten Elektronensystems verglichen.

**Modell schwach korrelierter Elektronen:** Als Grundlage dieses Modells dient die Cini-Sawatzky-Theorie, die zur theoretischen Beschreibung des Zwei-Loch-Endzustands in der Augerelektronenspektroskopie verwendet wird [27, 28]. Unter der Beachtung der Energie- und Impulserhaltung im DPE-Prozess ergibt sich im Grenzfall schwach kor-

relierter Elektronensysteme die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}(E_{B,sum}, k_{||,sum})$  aus der Selbstfaltung der Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S(E_B, k_{||})$  [28, 272, 273]. Dabei ist  $D_{pair}(E_{B,sum}, k_{||,sum})$  nur von der Summenenergie  $E_{B,sum}$  und dem Summenimpuls  $k_{||,sum}$  des Elektronenpaares abhängig (Abs.2.3). Mit  $E_B$  wird die Bindungsenergie und mit  $k_{||}$  der einzelne Impuls eines Elektrons im Festkörper bezeichnet. Im Rahmen dieser Beschreibung wird das DPE-Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}| = 1$  für alle DPE-Übergänge angenommen. Gemäß Ref.[273, 274] gilt unter Beachtung von Energie- und Impulserhaltung im DPE-Prozess

$$D_{pair}(E_{B,sum}, k_{||,sum}) = \iiint dE_{B,1} dE_{B,2} dk_{||,1} dk_{||,2} D_S(E_{B,1}, k_{||,1}) \cdot D_S(E_{B,2}, k_{||,2}) \cdot \underbrace{\delta(E_{B,sum} - E_{B,1} - E_{B,2})}_{\text{Energieerhaltung}} \cdot \underbrace{\delta(k_{||,sum} - k_{||,1} - k_{||,2})}_{\text{Impulserhaltung}} . \quad (5.18)$$

Für Ag(001) wurde die Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S$  entlang  $\overline{\Gamma X}$  aus Ref.[275] und für Cu(111) entlang  $\overline{\Gamma M}$  aus Ref.[276] verwendet. Diese Richtung entsprechen der parallelen Impulskomponente  $k_x$  der Einzelelektronen in der Streuebene (Abb.3.12(b) in Abs.3.3.1). Die nur von der Bindungsenergie des Elektronenpaares  $E_{B,sum}$  abhängige Zwei-Teilchen-Zustandsdichte, im weiteren Verlauf mit cDOS bezeichnet, ergibt sich durch zusätzlich Integration von Gl.5.18 entlang  $k_{||,sum}$ . Die cDOS ist für Ag(001) in Abb.5.12(c) dargestellt (rot). Dabei wird zum Vergleich mit der absoluten DPE-Intensität die cDOS im Energiebereich der  $d-d$ -Elektronenpaare so skaliert, dass diese mit der DPE-Intensität aus den Summenenergiespektren übereinstimmt.

Analog zum Summenenergiespektrum zeigt der Verlauf der cDOS für Ag(001) einen stufenweises Ansteigen bei  $E_{B,sum}^{sp-d}$  und  $E_{B,sum}^{d-d}$ . Auf der Grundlage der cDOS wird der Beitrag der zur DPE-Intensität zwischen  $E_{B,sum}^{sp-d}$  und  $E_{B,sum}^{d-d}$  den  $sp-d$ -Elektronenpaaren zugeordnet. Oberhalb  $E_{B,sum}^{d-d}$  treten weiterführend  $d-d$ - und unterhalb  $E_{B,sum}^{sp-d}$   $sp-sp$ -Elektronenpaare auf. Da der Beitrag der  $d$ -Elektronen zu dem der  $sp$ -Elektronen in der Ein-Teilchen-Zustandsdichte deutlich höher ist, ist folglich der Beitrag der  $d-d$  deutlich größer als der der  $sp-sp$ -Elektronenpaare. Dabei beträgt die integrierte Zwei-Teilchen-Zustandsdichte im Energiebereich zwischen  $E_{B,sum} = 0$  bis  $E_{B,sum}^{sp-d}$  ( $sp-sp$ -Elektronenpaare) weniger als 1% der integrierten cDOS oberhalb  $E_{B,sum}^{d-d}$  ( $d-d$ -Elektronenpaare). Dieser Vergleich zwischen  $sp-sp$  und  $d-d$ -Elektronenpaaren ist damit quantitativ identisch zu dem anhand der experimentellen Summenenergiespektren aus Abb.5.12(c). Im Gegensatz dazu ist die integrierte cDOS im  $sp-d$ -Bereich um den Faktor 3 kleiner als die integrierte DPE-Intensität in diesem Bereich (Abb.5.12(c)). Demnach kann für Ag(001) der in Bezug zu den  $d-d$  vergleichbare Beitrag der  $sp-d$ -Elektronenpaare in der DPE-Intensität nicht anhand der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte eines schwach korrelierten Elektronensystems erklärt werden. Folglich ist nach Ref.[36] entweder die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte der  $sp-d$ -Elektronenpaare höher als im Rahmen der cDOS eines schwach korrelierten Elektronensystems abgeschätzt oder

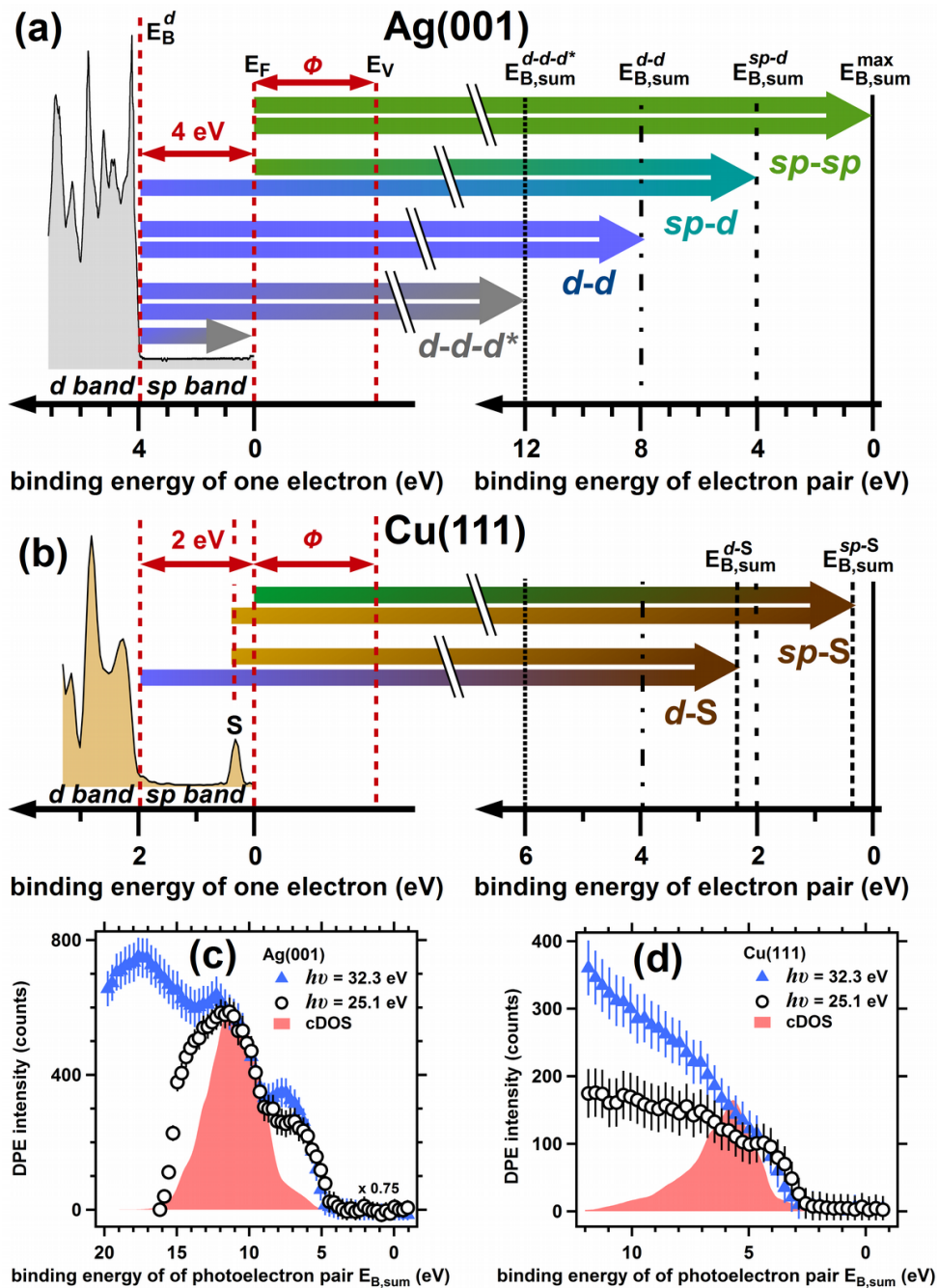


Abbildung 5.12: (a,b) Ein-Teilchen-Zustandsdichte von Ag aus Ref.[66] und Cu aus Ref.[277] in Zusammenhang mit möglichen DPE-Übergängen. Mit S wird in (b) der Shockley-Oberflächenzustand von Cu(111) bezeichnet. (c,d) Vergleich der Summenenergiespektren für Ag(001) und Cu(111) aus Abb.5.11 mit der im Fall eines schwach korrelierten Elektronensystems erwarteten Zwei-Teilchen-Zustandsdichte (cDOS) (Gl.5.18).

die Wahrscheinlichkeit des DPE-Übergangs für  $sp-d$  ist höher als für  $d-d$ -Elektronenpaare. Da sowohl die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte als auch das DPE-Übergangsmatrixelement an die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gekoppelt sind [36, 100] liefern die Summenenergiespektren aus Abb.5.12(c) den Hinweis, dass im Fall von Ag(001) die  $sp-d$  relativ zur  $d-d$ -Wechselwirkung erhöht ist.

Zur Überprüfung ob eine zu Ag(001) vergleichbare bandabhängige Unterscheidung zwischen verschiedenen Arten von Elektronenpaaren auch bei anderen Materialien auftritt,

wurden weiterführende DPE-Experimente an Cu(111) durchgeführt. Dabei wurde Cu gewählt, weil einerseits die elektronische Struktur von Cu trotz der niedrigeren Bindungsenergie der  $d$ -Elektronen  $E_B^d = 2,0$  eV ähnlich der von Ag ist [11]. Andererseits existiert zusätzlich für die Cu(111)-Oberfläche der  $sp$ -artige Shockley-Oberflächenzustand in der Nähe des Fermi-Niveaus  $E_F$  (Abs.4.4.3), welcher in früheren (e,2e)-Untersuchungen im 2D-Energiespektrum der Elektronenpaare nachgewiesen wurde [75].

In Abb.5.10(c,d) sind die 2D-Energiespektren für Cu(111) dargestellt. Die maximale Summenenergie beträgt anhand Gl.5.14  $E_{sum}^{max} = 22,5$  bzw.  $15,3$  eV (Strichpunktlinie in Abb.5.10(c,d)). Ähnlich wie für Ag(001) tritt die DPE-Intensität nur innerhalb der dreieckigen Fläche unterhalb  $E_{sum}^{max}$  auf. Insgesamt steigt die DPE-Intensität mit sinkendem  $E_{sum}$  stufenweise bei  $E_{sum}^{d-d}$  (durchgezogene blaue Linie),  $E_{sum}^{d-d-d^*}$  (durchgezogene graue Linie) und  $E_{sum}^{d-d-d^*-d^*}$  (gestrichelte Linie) an. Dabei tritt unterhalb  $E_{sum}^{d-d-d^*-d^*}$  die höchste DPE-Intensität auf. Anhand der Anpassung der in den jeweiligen Abb.5.11(c,d) dargestellten Summenenergiespektren mit einer Funktion bestehend aus drei Stufenfunktionen (schwarze Kurve), ergeben sich die Werte  $E_{B,sum}^{d-d} = 3,1$  bzw.  $2,5$  eV,  $E_{B,sum}^{d-d-d^*} = 5,0$  bzw.  $5,3$  eV und  $E_{B,sum}^{d-d-d^*-d^*} = 9,8$  bzw.  $9,2$  eV für  $h\nu = 32,3$  bzw.  $25,1$  eV (Tab.5.2).

Insgesamt kann für Cu(111) anhand der Summenenergiespektren in den Abb.5.11(c,d) ein Anteil durch  $sp$ - $sp$ -Elektronenpaare und darüber hinaus durch den  $sp$ -artigen Shockley-Oberflächenzustand (S) in Form von  $sp$ -S- und  $d$ -S-Elektronenpaaren (Abb.5.12(b)) ausgeschlossen werden. Dies ist in Übereinstimmung zu Ag(001) und zur cDOS von Cu(111) in Abb.5.12(d) (rot) und ist auf die verschwindenden Beiträge der  $sp$ - bzw. S-Elektronen im Vergleich zu dem Beitrag der  $d$ -Elektronen zurückzuführen (Abb.5.12(b)). Somit resultiert der größte Beitrag zur cDOS ähnlich wie bei Ag auch für Cu aus  $d$ - $d$ -Elektronenpaaren. Der zusätzlich Beitrag oberhalb  $E_{B,sum}^{d-d}$  bei  $E_{B,sum}^{d-d-d^*}$  kann somit entsprechend wie bei Ag(001) auch bei Cu(111) als 'shake up'-Prozess interpretiert werden, in welchem zusätzlich zur Anregung eines  $d$ - $d$ -Elektronenpaares ein Exziton erzeugt wird. Analog dazu wird der zusätzlich Beitrag bei  $E_{B,sum}^{d-d-d^*-d^*}$  als Anregungsprozess mit vier  $d$ -Elektronen verstanden, wobei zwei Elektronen als  $d$ - $d$ -Elektronenpaar emittiert werden und die restlichen zwei  $d$ -Elektronen zum Fermi-Niveau  $E_F$  angeregt werden.

Darüber hinaus ist für Cu(111) der Beitrag der DPE-Intensität der  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare im Vergleich zu dem der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare vernachlässigbar (Abb.5.12(d)). Damit werden die im Fall von Ag(001) signifikant zur DPE-Intensität beitragenden  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare für Cu(111) nicht nachgewiesen. Zur Erklärung dieses experimentellen Unterschieds zwischen Ag(001) und Cu(111) in Bezug auf die  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare werden nachfolgend zwei qualitative Erklärungsansätze diskutiert.

**Vergleich der  $sp$ - $d$ -Wechselwirkung in Ag und Cu:** Die höhere DPE-Intensität für  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare bei Ag im Vergleich zu Cu könnte einerseits aus einer höheren  $sp$ - $d$ -Wechselwirkung resultieren, da die räumlich stärker ausgedehnten Ag  $4d$ -Elektronen eine stärkere  $sp$ - $d$ -Hybridisierung und damit eine stärkere  $sp$ - $d$ -Wechselwirkung als die lokalisierten Cu  $3d$ -Elektronen verursachen [278]. Zusätzlich dazu ist die Polarisierbarkeit der



$\text{Ag}^+4d^{10}$ - höher als die der  $\text{Cu}^+3d^{10}$ -Schale [279], sodass als Folge dessen die  $sp$ -Elektronen in Ag im Vergleich zu Cu einen größeren Einfluss auf die  $d$ -Elektronen haben. Dies ist in Übereinstimmung zu theoretischen Ergebnissen der elektronischen Struktur von Ag und Cu aus Ref.[280], in denen die Wechselwirkung zwischen  $sp$ - und  $d$ -Elektronen für Ag und Cu unterschiedlich stark berücksichtigt wurde.

Andererseits ist der Unterschied zwischen Ag(001) und Cu(111) in Bezug auf den Beitrag der  $sp-d$ -Elektronenpaare anhand einer stärkeren  $d-d$ -Wechselwirkung in Cu im Vergleich zu Ag erklärbar [266, 281]. Als Resultat ist der Beitrag der  $d-d$ - relativ zu dem der  $sp-d$ -Elektronenpaare in Cu höher als in Ag, sodass folglich deshalb die DPE-Intensität der  $sp-d$ -Elektronenpaare in Cu vernachlässigbar ist. Ein direkter experimenteller Hinweis auf eine unterschiedliche  $d-d$ -Wechselwirkung in Cu und Ag ergibt sich durch den Vergleich zwischen der cDOS und den Summenenergiespektren hinsichtlich der absoluten energetischen Position. Während anhand Abb.5.12(d) für Cu(111) eine klare Abweichung  $\Delta E_{B,sum}^{d-d} \geq 1,0 \text{ eV}$  zwischen Summenenergiespektrum und cDOS im Fall der  $d-d$ -Elektronenpaare sichtbar wird, beträgt diese im Fall von Ag(001) nur  $\Delta E_{B,sum}^{d-d} \leq 0,5 \text{ eV}$  (c). Da im Rahmen der cDOS keine Relaxationsprozesse des Zwei-Loch-Endzustands berücksichtigt werden, wird die Verschiebung der  $d-d$ -Elektronen zu höheren Bindungsenergien  $E_{B,sum}$  als Folge einer erhöhten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den  $d$ -Elektronen interpretiert [282]. Da  $\Delta E_{B,sum}^{d-d}$  für Cu größer als Ag ist, ist demnach auch die  $d-d$ -Wechselwirkung für Cu größer als für Ag. Der Wert von  $\Delta E_{B,sum}^{d-d} \geq 1,0 \text{ eV}$  kann als obere Grenze der Valenzbandelektronenkorrelation in Cu interpretiert werden [283].

**Zusammenfassung:** Insgesamt wird deutlich, dass die dominierende DPE-Intensität für Ag und Cu aus  $d-d$ -Elektronenpaaren resultiert, während im Vergleich dazu die  $sp-sp$ -Elektronenpaare vernachlässigbar sind. Einerseits resultiert dies aus dem hohen bzw. niedrigen Beitrag in der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte (cDOS) für  $d-d$ - bzw.  $sp-sp$ -Elektronenpaare und andererseits ist dies die Folge der schwächeren Wechselwirkung zwischen den  $sp$ -Elektronen [284]. Des Weiteren ist für Ag(001) eine zur DPE-Intensität der  $d-d$ - vergleichbarer Beitrag der  $sp-d$ -Elektronenpaare zu erkennen. Dieser ist bei Cu(111) nicht sichtbar, da entweder die  $sp-d$ -Wechselwirkung schwächer oder die  $d-d$ -Wechselwirkung stärker in Cu als in Ag ist. Zusammenfassend wird am Beispiel von Ag(001) und Cu(111) deutlich, dass selbst im Fall von Übergangsmetallen, deren elektronische Eigenschaften anhand eines effektiven Ein-Teilchen-Konzepts beschreibbar sind [11], eine bandabhängige Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur Beschreibung dieser Systeme notwendig ist.

### 5.3.1.2 Klassifizierung bzgl. der Differenzenergie

Im DPE-Prozess stellt die Gesamtenergie eines Elektronenpaares  $E_{sum}$  eine Erhaltungsgröße dar [35] und aufgrund dessen kann, wie anhand Abb.5.13 gezeigt, der unterschiedliche Beitrag von  $sp-sp$ -,  $sp-d$ - und  $d-d$ -Elektronenpaaren bandabhängig unterschieden werden. Darüber hinaus gibt  $E_{sum}$  jedoch keinen Aufschluss, inwieweit die Photonenenergie  $h\nu$  auf die beiden Elektronen eines Elektronenpaares aufgeteilt wird. Die Größe, die

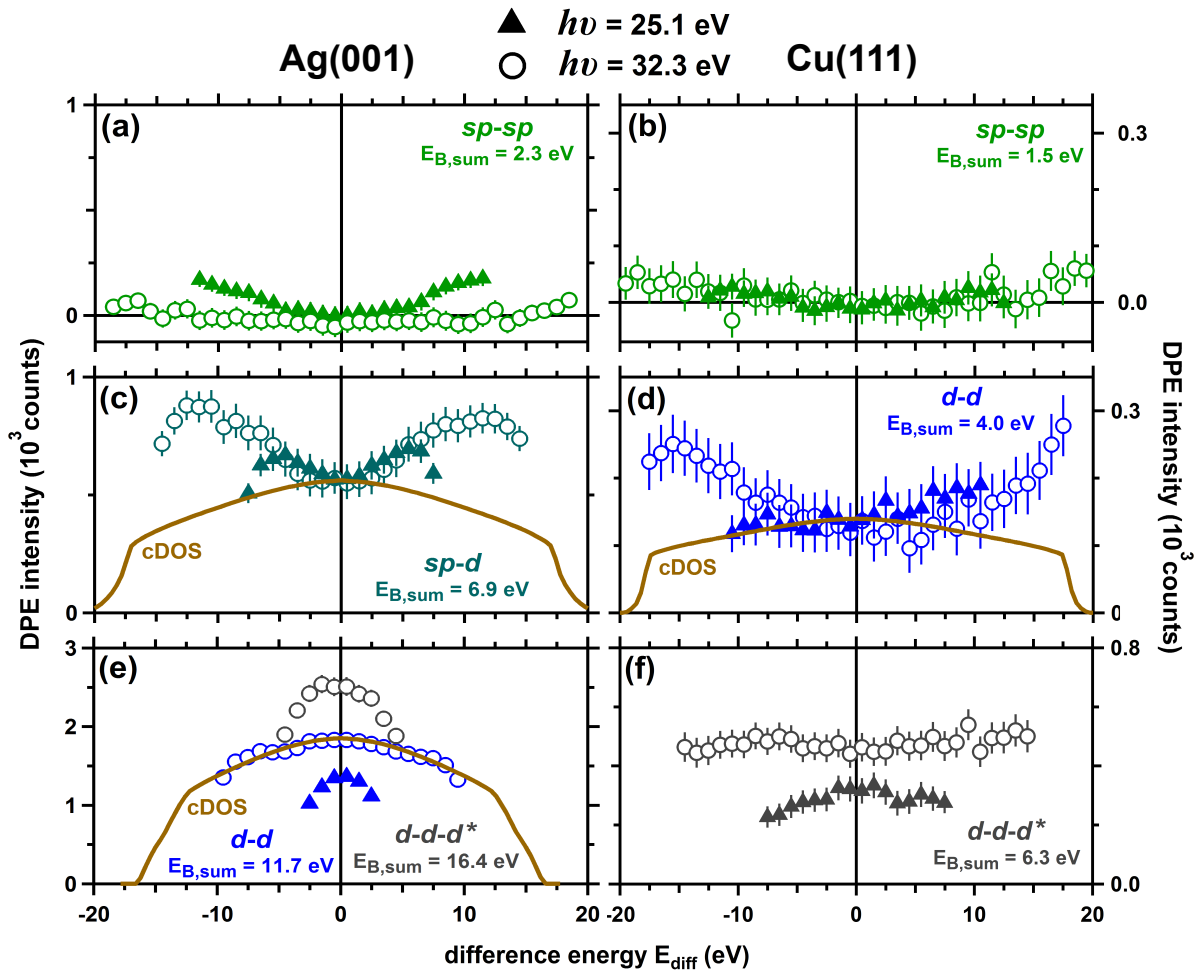


Abbildung 5.13: Differenzenergiespektren für Ag(100) (a-c) und Cu(111) (f-h) bei angegebenem  $E_{B,sum} \pm 2$  eV bzw.  $E_{B,sum} \pm 1$  eV gemessen bei  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ -polarisiertem Licht (Kreise) und 25,1 eV und  $p$ -polarisiertem Licht (Dreiecke). Zusätzlich dazu ist die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte eines schwach korrelierten Elektronensystems angegeben (cDOS, Gl.5.19). Die experimentellen Differenzenergiespektren bei  $h\nu = 25,1$  eV werden anhand der  $sp-d$ - für Ag(001) und  $d-d$ -Elektronenpaare für Cu(111) mit dem Faktor 0,75 und die absoluten Werte der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte werden anhand der experimentellen DPE-Intensität bei  $E_{diff} = 0$  skaliert.

einen experimentellen Zugang dazu ermöglicht, ist die Differenzenergie  $E_{diff}$  der einzelnen kinetischen Energien  $E_{1,2}$  [18, 35, 54, 272]. Die Richtung von  $E_{diff}$  ist senkrecht zu der von  $E_{sum}$  und entspricht einer Diagonalen entlang  $E_1 = -E_2$  (Abb.5.10). Die Differenzenergiespektren sind in Abb.5.13 getrennt für die unterschiedlichen Elektronenpaare für Ag(001) und Cu(111) dargestellt.

Die  $sp-sp$ -Elektronenpaare zeigen in Abhängigkeit der Photonenenergie für Ag(001) und Cu(111) keine Unterschiede in der DPE-Intensität für verschiedene Differenzenergien  $E_{diff}$  (Abb.5.13(a,b)). Deshalb ist dieser Beitrag im Gegensatz zu dem der anderen DPE-Übergänge in den Differenzenergiespektren vernachlässigbar. Darüber hinaus zeigt sich sowohl für die  $d-d$ -Elektronenpaare als auch den  $d-d-d^*$ -Übergang bei Ag(001) und Cu(111) die höchste DPE-Intensität bei  $E_{diff} = 0$  (Abb.5.13(e,f)). Demgegenüber weisen sowohl die  $sp-d$ - bei Ag(001) als auch die  $d-d$ -Elektronenpaare bei Cu(111) ein gegensätzliches

Verhalten auf, d.h. die Wahrscheinlichkeit ein Elektronenpaar bei  $E_{diff} = 0$  nachzuweisen ist niedriger als bei  $|E_{diff}| \gg 0$  (Abb.5.13(c,d)). Des Weiteren scheint die DPE-Intensität im Fall der *sp-d*-Elektronenpaare bei Ag(001) oberhalb  $|E_{diff}| = 8$  eV näherungsweise zu sättigen. Insgesamt ist der grundsätzliche Verlauf der Differenzenergiespektren für alle Elektronenpaare unabhängig von der Photonenenergie  $h\nu$  und der Wahl der Lichtpolarisation. Auf der Grundlage dessen können von  $h\nu$  bzw. der Lichtpolarisation abhängige Endzustandseffekte im DPE-Prozess ausgeschlossen werden. Um den Verlauf der Differenzenergiespektren für die unterschiedlichen Arten von Elektronenpaare zu diskutieren, werden nachfolgend verschiedene theoretische Modelle vorgestellt.

**Modell schwach korrelierter Elektronen:** Basierend auf der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}(E_{B,sum}, k_{sum,\parallel})$  eines schwach korrelierten Elektronensystems aus Abs.5.3.1.1 kann der entsprechende Beitrag zu den Differenzenergiespektren für *sp-d*- und *d-d*-Elektronenpaare bestimmt werden. Bei vorgegebener Summenenergie  $E_{B,sum}$  und Differenzenergie  $E_{diff}$  sind die kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der beiden Elektronen eindeutig definiert. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des Akzeptanzbereichs der verwendeten Spektrometer von  $\pm (30 \dots 60)^\circ$  in der Streuebene ist die jeweilige Impulskomponente  $k_{\parallel,1}$  bzw.  $k_{\parallel,2}$  der einzelnen Elektronen und damit der Summenimpuls  $k_{\parallel,sum}$  des Elektronenpaars festgelegt. Somit ist der Beitrag der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte zum Differenzenergiespektrum durch

$$\begin{aligned} D_{pair}(E_{B,sum}, E_{diff}) &= \int_{30^\circ}^{60^\circ} d\zeta_1 \int_{-30^\circ}^{-60^\circ} d\zeta_2 D_{pair}(E_{B,sum}, k_{\parallel,sum}) \\ &= \int_{30^\circ}^{60^\circ} d\zeta_1 \int_{-30^\circ}^{-60^\circ} d\zeta_2 D_{pair}\left(E_{B,sum}, \frac{\sqrt{2mE_1}}{\hbar} \sin(\zeta_1) + \frac{\sqrt{2mE_2}}{\hbar} \sin(\zeta_2)\right) \end{aligned} \quad (5.19)$$

gegeben. Die resultierenden theoretischen Differenzenergiespektren (cDOS) werden in den Abb.5.13(c-e) für *sp-d*- bzw. *d-d*-Elektronenpaare mit den experimentellen Differenzenergiespektren verglichen. Da die cDOS zur Beschreibung eines Zwei-Loch-Endzustands verwendet wird, ist es im Rahmen dieses Modells nicht möglich den *d-d-d*\*-DPE-Übergang zu beschreiben.

Unabhängig von Material und der Art des Elektronenpaars weisen die Ergebnisse der cDOS ein Maximum der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte bei  $E_{diff} = 0$  eV auf. Folglich ist im Rahmen dieses Modells nur der Verlauf der experimentellen Differenzenergiespektren im Fall der *d-d*-Elektronenpaare bei Ag(001) beschreibbar (Abb.5.13(e)). Dies ist ein Hinweis darauf, dass die zur Berechnung der cDOS angenommene Bedingung eines von  $E_{diff}$  unabhängigen DPE-Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}| = 1$  für die *d-d*-Elektronenpaare bei Ag(001) gültig ist. Demgegenüber ist das theoretische Ergebnis der cDOS dem experimentellen Resultat für *sp-d*- bei Ag(001) und *d-d*-Elektronenpaare bei Cu(111) mit einem Minimum bei  $E_{diff} = 0$  entgegengesetzt (Abb.5.13(c,d)).

Somit kommt es im Fall der *sp-d*- von Ag(001) und der *d-d*-Elektronenpaare von Cu(111) zu zusätzlichen Prozessen, die entweder die DPE-Intensität bei  $E_{diff} = 0$  unterdrücken oder die bei  $|E_{diff}| \geq 0$  erhöhen. Zusätzliche Beiträge erklären einerseits im Fall der *sp*-

$d$ -Elektronenpaare bei Ag(001) die zu den  $d$ - $d$ - vergleichbare Höhe der DPE-Intensität in den Summenenergiespektren (Abb.5.11(a,b)). Andererseits liefern zusätzliche Prozesse einen weiteren Hinweis auf eine stärkere  $d$ - $d$ -Wechselwirkung in Cu relativ zu Ag, da sich infolgedessen der Beitrag der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare im Differenzenergiespektrum zwischen Ag und Cu unterscheidet.

**Atomare DPE-Auswahlregel:** Ein ähnliches Verhalten wie das der  $sp$ - $d$ - für Ag(001) bzw.  $d$ - $d$ -Elektronenpaare für Cu(111) mit einem Minimum bei  $E_{diff} = 0$  in der DPE-Intensität wurde schon in früheren DPE-Experimenten an Cu(001) und Ni(001) experimentell beobachtet [18]. Nach Ref.[35] kann für Elektronenpaare, die aus stark lokalisierten Valenzbandzuständen wie den  $d$ -Elektronen in Ag(001) bzw. Cu(111) stammen, das Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}|$  der DPE an der Festkörperoberfläche auf das atomare Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}^{atom}|$  zurückgeführt werden [35]. Wie später in Abs.5.3.2.1 detailliert gezeigt, sind die für die DPE an Atomen aufgestellten DPE-Auswahlregeln [35] im Fall der DPE an der Festkörperoberfläche nicht gültig und stellen deshalb nicht die Ursache für die verringerte DPE-Intensität bei  $E_{diff} = 0$  dar. Auf der Grundlage dessen werden zur Interpretation der Differenzenergiespektren nachfolgend zwei Prozesse qualitativ diskutiert, die jeweils zu einer erhöhten DPE-Intensität bei  $|E_{diff}| \gg 0$  führen.

**Energieaustausch im DPE-Prozess:** In diesem Modell wird diskutiert, inwieweit das experimentelle Differenzenergiespektrum durch einen charakteristischen Energieaustausch im DPE-Prozess erklärbar ist. Basierend auf der Erhaltung der Gesamtenergie des Elektronenpaares  $E_{B,sum}$  ist ein Energieaustausch im DPE-Prozess am Beispiel der  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare in Abb.5.14(a) veranschaulicht. Dabei überträgt das  $sp$ -Elektron die Energie  $\Delta E/2$  auf das  $d$ -Elektron, sodass sich die gemessene Differenzenergie  $E_{diff}$  um  $\Delta E$  von der vor dem Energieaustausch unterscheidet. Unter der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit für den Energieaustausch  $\Delta E/2$  durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(\Delta E)$  gegeben ist, wird in einfacher Näherung die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte als Produkt der Ein-Teilchen-Zustandsdichten ergänzt um die Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(\Delta E)$  angenommen

$$D_{pair}(E_{B,sum}, E_{diff}) = \int d\Delta E P(\Delta E) \cdot D_S \left( \overbrace{\frac{E_{B,sum} + E_{diff} + \Delta E}{2}}^{E_{B,1}} \right) \cdot D_S \left( \underbrace{\frac{E_{B,sum} - E_{diff} - \Delta E}{2}}_{E_{B,2}} \right). \quad (5.20)$$

Dabei wird nachfolgend für Ag die Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S(E_B)$  aus Ref.[66] und für Cu(111) die aus Ref.[265] verwendet.

Wird kein Energieaustausch erlaubt, so entspricht  $P(\Delta E)$  einer Delta-Funktion  $\delta(\Delta E)$  (rote Kurve in Abb.5.14(b)) und die Differenzenergie  $E_{diff}$  ist eine Erhaltungsgröße. Das 2D-Energiespektrum ist demnach nur das Produkt aus zwei Ein-Teilchen-Zustandsdichten mit jeweils horizontalen bzw. vertikalen Beiträgen bei  $E_{1,2} = 6$  eV (für Ag(001),

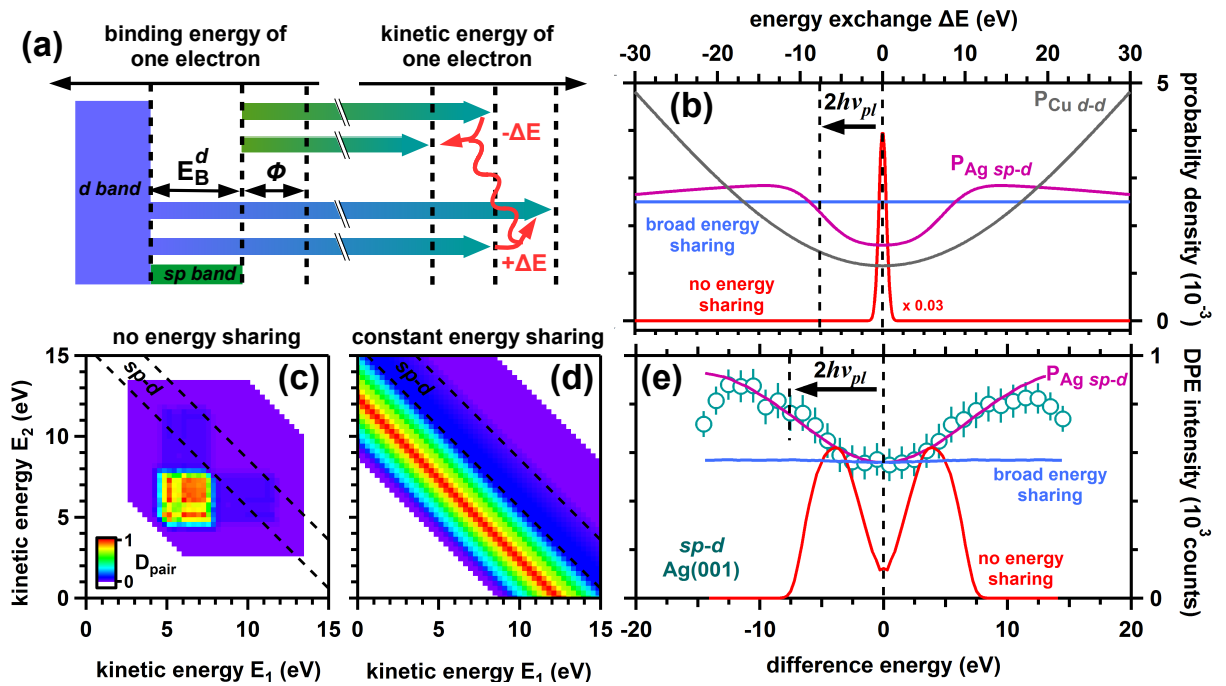


Abbildung 5.14: (a) Energieaustausch während der Emission eines  $sp-d$ -Elektronenpaares. (b) Wahrscheinlichkeitsdichte in Abhängigkeit des Energieaustauschs  $\Delta E$ . (c,d) 2D-Energiespektrum im Fall ohne bzw. im Fall eines homogenen Energieaustauschs für Ag(001). (e) anhand Gl.5.20 bestimmte Differenzenergiespektren der  $sp-d$ -Elektronenpaare für Ag(001) für die unterschiedlichen Wahrscheinlichkeitsdichten in (b). Zusätzlich ist in (e) das experimentelle Differenzenergiespektrum der  $sp-d$ -Elektronenpaare aus Abb.5.13(c) für  $h\nu = 32,3$  eV dargestellt (Kreise).

Abb.5.14(c)). Das resultierende Differenzenergiespektrum der  $sp-d$ -Elektronenpaare von Ag(001) weist ein Minimum bei  $E_{diff} = 0$  sowie aufgrund der horizontalen bzw. vertikalen Beiträge zwei Maxima bei  $E_{diff} = \pm 6$  eV auf (rote Kurve in Abb.5.14(e)).

Im Gegensatz dazu entspricht im Fall bzgl.  $\Delta E$  homogen miteinander wechselwirkender Elektronen  $P(\Delta E)$  einer Konstanten (blaue Kurve in Abb.5.14(b)). Als Folge zeigt sich sowohl im 2D-Energiespektrum als auch im Differenzenergiespektrum der  $sp-d$ -Elektronenpaare von Ag(001) keine Abhängigkeit von  $E_{diff}$  (Abb.5.14(d) bzw. blaue Kurve in Abb.5.14(e)).

Sowohl im Fall nicht-wechselwirkender als auch im Fall homogen miteinander wechselwirkender Elektronen kann der Verlauf des experimentellen Differenzenergiespektrums der  $sp-d$ -Elektronenpaare von Ag(001) nicht beschrieben werden (Kreise in 5.14(e)). Um dies zu gewährleisten, muss die mit  $P_{Ag\ sp-d}$  bezeichnete Wahrscheinlichkeitsdichte angenommen werden (lila Kurve in Abb.5.14(b)). Diese weist ein Minimum bei  $\Delta E = 0$  auf und steigt für  $|\Delta E| \gg 0$  an. Im Rahmen dieses Modells werden für  $P_{Ag\ sp-d}$  zwei zu  $E_{diff} = 0$  symmetrische Stufenfunktionen angenommen. Die Position der Stufen bei  $\Delta E = \pm 8$  eV stimmt dabei mit dem experimentellen Wert von  $E_{diff} = 8$  eV überein, oberhalb dem im Differenzenergiespektrum die DPE-Intensität der  $sp-d$ -Elektronenpaare sättigt. Da darüber hinaus dieser Wert identisch mit dem Doppelten der Volumenplasmonenenergie von Ag  $2h\nu_{pl} = 7,6$  eV mit  $h\nu_{pl} = 3,8$  eV [285] ist, könnte dies ein Hinweis dafür sein,

dass am Energieaustausch im Fall der *sp-d*-Elektronenpaare bei Ag(001) ein Plasmon beteiligt ist.

Ähnlich wie bei Ag(001) wird nachfolgend auch bei Cu(111) ein Energieaustausch berücksichtigt, dessen Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_{Cu\,d-d}$  als Summe aus zwei zu  $E_{diff} = 0$  symmetrischen Stufenfunktionen angenommen wird (graue Kurve in Abb.5.14(b)). Die Position der Stufen ist durch die doppelte Energie einer bei Cu auftretenden plasmon-artigen Resonanz bei  $h\nu_{pl} = 10$  eV [285–287] gegeben. Das resultierende Differenzenergiespektrum der *d-d*-Elektronenpaare von Cu(111) ist in Abb.5.15(a) dargestellt (grau) und beschreibt den experimentellen Verlauf im gesamten Bereich von  $E_{diff}$  vollständig.

Somit ist die Beschreibung der experimentellen Differenzenergiespektren der *sp-d*- und *d-d*-Elektronenpaare bei Ag(001) bzw. Cu(111) anhand eines einfachen Modells möglich, indem der Energieaustausch im DPE-Prozess mithilfe einer Wahrscheinlichkeitsdichte  $P(\Delta E)$  beschrieben wird. Das Modell liefert dabei den Hinweis auf einen von der Plasmonenenergie  $h\nu_{pl}$  abhängigen Energieaustausch im Fall der *sp-d*- bei Ag(001) und *d-d*-Elektronenpaare bei Cu(111). Zusätzlich zu dem bisher diskutierten Energieaustausch im DPE-Prozess existiert nach Ref.[105] ein weiterer Beitrag zur DPE, der einen Einfluss auf das Differenzenergiespektrum hat und als plasmon-assistierter DPE-Prozess bezeichnet wird.

**Plasmon-assistierter DPE-Prozess:** Der Ablauf der plasmon-assistierten DPE kann anhand eines Zwei-Stufen-Modells erklärt werden (Abb.5.15(b)). Im ersten Schritt wird durch das einfallende Photon ein Photoelektron erzeugt, welches beim Verlassen der Oberfläche ein Plasmon erzeugt [105]. Im zweiten Schritt kommt es infolge der Abregung des Plasmons zur Emission eines zweiten Elektrons [105]. Für Cu(111) ist die Energie der plasmon-artigen Resonanz bei  $h\nu_{pl} = 10$  eV [285–287] deutlich größer als die Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE} = 4,9$  eV [234]. Im Gegensatz dazu ist dies für Ag(001) nicht der Fall ( $h\nu_{pl} = 3,8$  eV [285] und  $\Phi_{SPE} = 4,4$  eV [232, 233]). Deshalb wird der Beitrag durch plasmon-assistierte DPE nur am Beispiel von Cu(111) diskutiert. Analog zur einfachen Beschreibung des Energieaustauschs im DPE-Prozess (Gl.5.20) wird die plasmon-assistierte DPE durch

$$D_{pair}(E_{B,sum}, E_{diff}) = \int d\Omega K(\Omega) \cdot D_S \left( \overbrace{h\nu - \Phi_{SPE} - \Omega - E_1}^{E_{B,1}} \right) \cdot D_S \left( \underbrace{\Omega - \Phi_{SPE} - E_2}_{E_{B,2}} \right) \quad (5.21)$$

mit  $K(\Omega)$  als Elektronenenergieverlustfunktion angenommen. Zur Beschreibung des Differenzenergiespektrums der *d-d*-Elektronenpaare von Cu(111) wird die Summe aus plasmon-assistierter DPE und dem Anteil der eigentlichen DPE berücksichtigt. Der eigentliche DPE-Beitrag der *d-d*-Elektronenpaaren bei Cu(111) wird als ein von der Differenzenergie  $E_{diff}$  unabhängiger Anteil angenommen (blaue Kurve in Abb.5.14(b)).

Um insgesamt den experimentellen Verlauf des Differenzenergiespektrums der *d-d*-Elek-

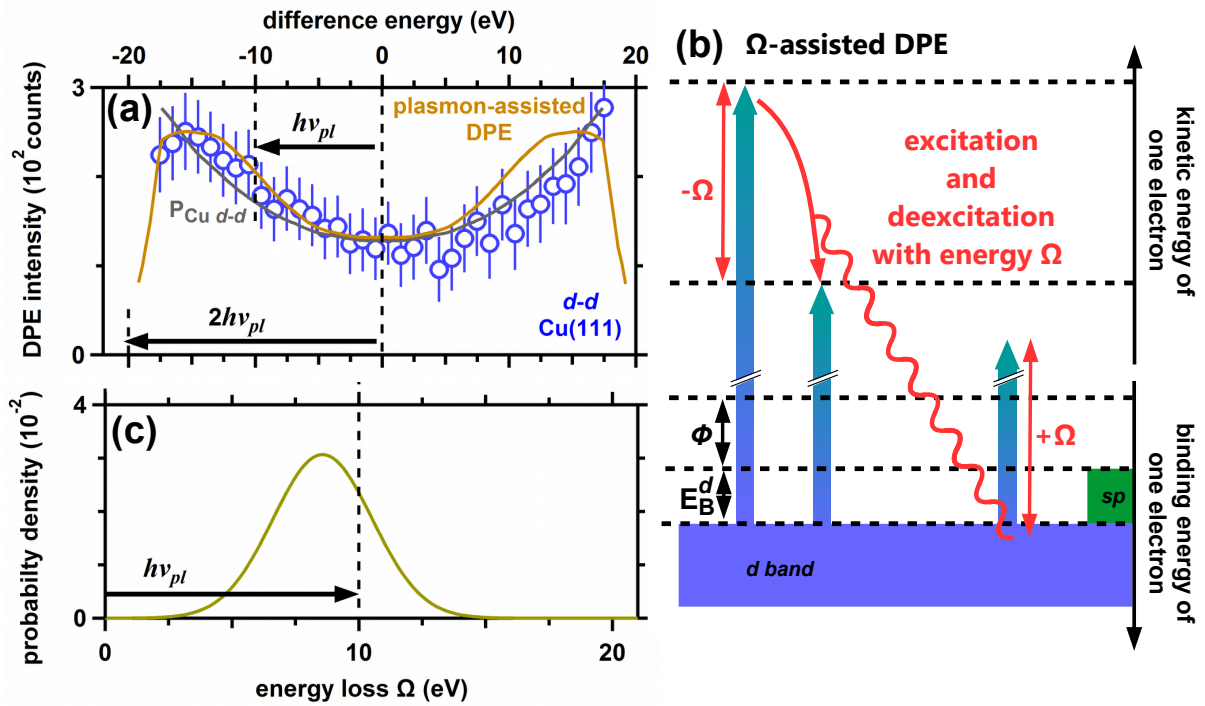


Abbildung 5.15: (a) Experimentelles Differenzenergiespektrum der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare von Cu(111) aus Abb.5.13(d) ( $h\nu = 32,3$  eV, Kreise). Zusätzlich dazu ist das anhand von Gl.5.20 (grau, anhand  $P_{Cu\ d-d}$  aus Abb.5.14(b)) bzw. 5.21 (gold) bestimmte Differenzenergiespektrum im Fall der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare von Cu(111) dargestellt. (b) Energieschema einer plasmon-assistierten DPE am Beispiel eines  $d$ - $d$ -Elektronenpaares. (c) Notwendige Elektronenenergieverlustfunktion zur Beschreibung des Differenzenergiespektrum der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare von Cu(111) (goldene Kurve in (a)).

tronenpaare von Cu(111) vollständig zu beschreiben, muss für den plasmon-assistierten DPE-Prozess die in Abb.5.15(c) dargestellte Elektronenenergieverlustfunktion  $K(\Omega)$  angenommen werden. Anhand dieses Modells ist der Verlauf des Differenzenergiespektrums der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare in Abb.5.15(a) mit einem Minimum bei  $E_{diff} = 0$  und erhöhter DPE-Intensität bei  $E_{diff} \gg 0$  vollständig erklärbar (gold). Im Vergleich zum eigentlichen DPE-Beitrag beträgt der Anteil der plasmon-assistierten DPE etwa 20%. Die für diese Beschreibung notwendige Elektronenenergieverlustfunktion  $K(\Omega)$  stimmt aufgrund der Lage des Maximums bei 8 eV (angenommen Halbwertsbreite = 5 eV) nicht mit der Energie der plasmon-artigen Resonanz bei  $h\nu_{pl} = 10$  eV [285–287] überein (Abb.5.15(c)). Damit liefert dieses Modell nur einen Hinweis auf einen im Differenzenergiespektrum der  $d$ - $d$ -Elektronenpaare von Cu(111) sichtbaren Einfluss durch plasmon-assistierte DPE.

### 5.3.1.3 Zusammenfassung

Anhand der experimentellen DPE-Resultate an Ag(001) und Cu(111) ist eine bandabhängige Unterscheidung zwischen  $sp$ - $sp$ -,  $sp$ - $d$ - und  $d$ - $d$ -Elektronenpaaren möglich. Materialunabhängig resultiert die höchste DPE-Intensität von den  $d$ - $d$ - und die niedrigste DPE-Intensität von den  $sp$ - $sp$ -Elektronenpaaren. Dies ist einerseits die Folge des hohen Beitrags für  $d$ - $d$ - und des niedrigen Beitrags für  $sp$ - $sp$ -Elektronenpaare und folgt an-

dererseits aus der stärkeren  $d-d$ - im Vergleich zur  $sp-sp$ -Wechselwirkung. Zusätzlich zu denen Elektronenpaaren, die aus zwei  $d$ - und zwei  $sp$ -Elektronen bestehen, tragen bei Ag(001)  $sp-d$ -Elektronenpaare wesentlich zur DPE-Intensität bei. Der Beitrag der  $sp-d$ -Elektronenpaare bei Ag(001) ist nicht anhand der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte eines schwach korrelierten Elektronensystems erklärbar und resultiert damit aus einem signifikanten Beitrag der  $sp-d$ -Wechselwirkung. Im Gegensatz zu Ag(001) sind bei Cu(111) keine  $sp-d$ -Elektronenpaare sichtbar, da entweder die  $sp-d$ -Wechselwirkung schwächer oder der Beitrag der  $d-d$ -Elektronenpaare stärker in Cu als in Ag ist.

Für die  $d-d$ -Elektronenpaare von Ag(001) ist die DPE-Intensität unabhängig von der Differenzenergie  $E_{diff}$ . Dies deutet auf einen homogenen Energieaustausch zwischen den Elektronen eines Elektronenpaares hin und stimmt mit dem Ergebnis anhand der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte überein. Im Gegensatz dazu zeigen sowohl  $sp-d$ - von Ag(001) als auch die  $d-d$ -Elektronenpaare von Cu(111) ein Minimum für  $E_{diff} = 0$  und jeweils Maxima für  $|E_{diff}| \gg 0$ . Im Rahmen einer modellhaften Beschreibung des inhomogenen Energieaustauschs zwischen den Elektronen eines Elektronenpaares kann sowohl für die  $sp-d$ - von Ag(001) als auch die  $d-d$ -Elektronenpaare von Cu(111) das experimentelle Differenzenergiespektrum erklärt werden. Des Weiteren wird am Beispiel der  $d-d$ -Elektronenpaare von Cu(111) der Einfluss der plasmon-assistierten DPE auf die Form des Differenzenergiespektrums qualitativ diskutiert.

Insgesamt wird damit am Beispiel von Ag(001) und Cu(111) die notwendige Berücksichtigung einer bandabhängigen Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur Beschreibung dieser Systeme deutlich. Dies ist insofern überraschend, da die elektronische Struktur der beiden Übergangsmetalle anhand eines effektiven Ein-Teilchen-Konzepts beschreibbar ist [11]. Darüber hinaus sind vor allem für ein tieferes Verständnis des Energieaustauschs zwischen den Elektronen im DPE-Prozess sowie zusätzlicher Beiträge wie der durch plasmon-assistierte DPE oder durch die Anregung eines Exzitons im DPE-Prozess ( $d-d-d^*$ -Übergang in Abb.5.12(a)) *ab initio*-Rechnungen der DPE an Ag(001) und Cu(111) nötig.

### 5.3.2 Impulsverteilung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die für die DPE an Atomen aufgestellten Auswahlregeln [35] im Fall der DPE an der Festkörperoberfläche nicht gültig sind. Im Anschluss daran erfolgt die Analyse der Impulsverteilung der Elektronenpaare am Beispiel von Ag(001) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV. Die Ergebnisse werden nachfolgend mit denen an Ag(001) bei  $h\nu = 25,1$  eV sowie mit denen an Cu(111) bei  $h\nu = 32,3$  und  $25,1$  eV verglichen.

#### 5.3.2.1 Atomare DPE-Auswahlregel

Nach Ref.[35] kann das Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}|$  der DPE an der Festkörperoberfläche auf das atomare Übergangsmatrixelement  $|M_{DPE}^{atom}|$  zurückgeführt werden [35], wenn



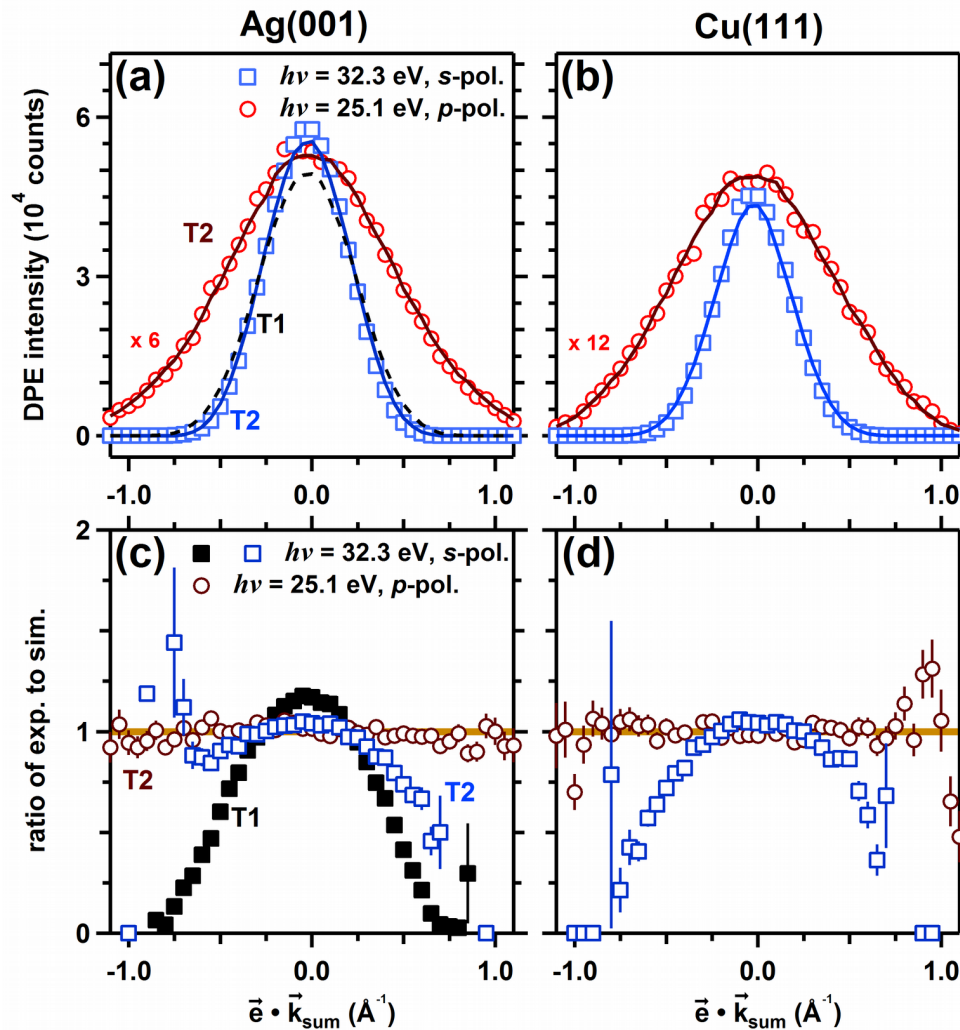


Abbildung 5.16: (a,b) DPE-Intensität von Ag(001) und Cu(111) als Funktion des Skalarprodukts aus Lichtpolarisation  $\vec{e}$  und dem Summenimpuls der Elektronenpaare  $\vec{k}_{sum}$ . Simulation der DPE-Intensität anhand der angenommenen Verteilung der Elektronenpaare von der Oberfläche: isotrope Verteilung der Elektronen eines Elektronenpaares in Winkel- und Energie (T1, gestrichelte Kurve) und isotrope Winkelverteilung unter Berücksichtigung der anhand des 2D-Energiespektrums aus Abb.5.10(a) gegebenen Verteilung der Elektronenpaare in der Energie (T2, durchgezogene rote bzw. blaue Kurve). (c,d) Verhältnis zwischen experimenteller und simulierter DPE-Intensität aus (a,b) in Abhängigkeit von  $\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum}$ . Der Fall, in dem Experiment und Simulation miteinander übereinstimmen, ist markiert (horizontale Linie).

die Elektronenpaare aus stark lokalisierten Valenzbandzuständen wie den  $d$ -Elektronen in Ag(001) bzw. Cu(111) stammen [35]. Sind die für die DPE an Atomen bekannten DPE-Auswahlregeln gültig, so sind gemäß Ref.[35] DPE-Prozesse verboten, wenn die Lichtpolarisation  $\vec{e}$  senkrecht zum Summenimpuls  $\vec{k}_{sum}$  bzw.  $\vec{k}_1 = -\vec{k}_2$  ist bzw. wenn gilt

$$\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum} = \vec{e} \cdot (\vec{k}_1 + \vec{k}_2) = 0. \quad (5.22)$$

In Abb.5.16(a) ist die DPE-Intensität als Funktion des Skalarprodukts  $\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum}$  für Ag(001) bei  $h\nu = 32,3$  eV dargestellt (blaue Vierecke). Aufgrund der DPE-Auswahlregel aus Gl.5.22

wäre theoretisch eine verringerte DPE-Intensität bei  $\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum} = 0$  zu erwarten, experimentell ist anhand Abb.5.16(a) ein Maximum an dieser Stelle zu erkennen.

In dieser Analyse sind jedoch die anhand der Anordnung und der energieabhängigen Winkelakzeptanz der Spektrometer resultierenden kinematischen Einflüsse zu beachten (Abs.3.2.4), da diese zu einer intrinsischen Verteilung der Elektronenpaare führen. Zur Veranschaulichung sind in Abb.5.16(a) zusätzlich die Ergebnisse der simulierten DPE-Intensität für zwei unterschiedliche Fälle angegeben. Einerseits erfolgt im Fall T1 die Simulation unter der Annahme einer Verteilung der Elektronenpaare von der Oberfläche, deren Einzelelektronen isotrop in Energie und Winkel verteilt sind (gestrichelte Kurve in Abb.5.16(a)). Andererseits wird im Fall der Simulation T2 angenommen (durchgezogene blaue Kurve in Abb.5.16(a)), dass die Elektronenpaare isotrop im Winkel verteilt sind und deren Energiekorrelation anhand des entsprechenden 2D-Energiespektrums aus Abs.5.3.1 gegeben ist (Abb.5.10(a) für Ag(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3$  eV). In beiden Fällen ist jeweils ein Maximum bei  $\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum} = 0$  zu erkennen. Dabei beträgt im Rahmen des statistischen experimentellen Fehlers der Unterschied zwischen der Simulation T1 bzw. T2 und der experimentellen Impulsverteilung aus den Abb.5.10(a) etwa 15% bzw. 4% der integrierten Gesamtintensität. Die Interpretation der experimentellen Impulsverteilung der Elektronenpaare erfolgt im Anschluss in Abs.5.3.2.2.

Um die von der energieabhängigen Spektrometerakzeptanz unabhängige Verteilung zu erhalten, sind in Abb.5.16(c) die Verhältnisse aus der experimentellen Verteilung und den simulierten Verteilungen T1 und T2 dargestellt (blaue bzw. schwarze Vierecke). In beiden Fällen ist im Gegensatz zum theoretisch erwarteten Verhalten anhand der DPE-Auswahlregel aus Gl.5.22 keine reduzierte DPE-Intensität bei  $\vec{e} \cdot \vec{k}_{sum} = 0$  zu erkennen. Dieses Resultat ist äquivalent zu denen für Ag(001) bei  $h\nu = 25,1$  eV (rote Kreise in Abb.5.16(a,c)) und für Cu(111) in Abb.5.16(b,d). Insgesamt ist demnach anhand Abb.5.16 die atomare DPE-Auswahlregel aus Ref.[35] (Gl.5.22) für die DPE an der Festkörperoberfläche nicht gültig.

### 5.3.2.2 DPE an Ag(001)

Die Diskussion der Impulsverteilung der Elektronenpaare erfolgt in diesem Abschnitt am Beispiel von Ag(001) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV. Im Anschluss daran erfolgt der Vergleich der Resultate mit denen der DPE an Ag(001) bei  $h\nu = 25,1$  eV sowie mit denen an Cu(111).

**Impuls aufgelöste Elektronenpaarverteilung:** Da im DPE-Prozess neben der Gesamtenergie  $E_{sum}$  für ein Elektronenpaar der Gesamtimpuls  $\vec{k}_{\parallel,sum}$  in der Oberfläche eine Erhaltungsgröße darstellt (Abs.2.3), ist in Abb.5.17(a,b) die Verteilung der Elektronenpaare entlang der Summenimpulse  $k_{x,sum}$  und  $k_{y,sum}$  sowie der Summenenergie  $E_{sum}$  dargestellt. Dabei wurde der Gesamtimpuls  $\vec{k}_{\parallel,sum}$  eines Elektronenpaares in die Komponente  $k_{x,sum}$  in der Streuebene und  $k_{y,sum}$  senkrecht dazu zerlegt. Entlang  $E_{sum}$  ergibt sich das Summenenergiespektrum aus Abb.5.11(a) mit stufenweisen Intensitätsanstiegen

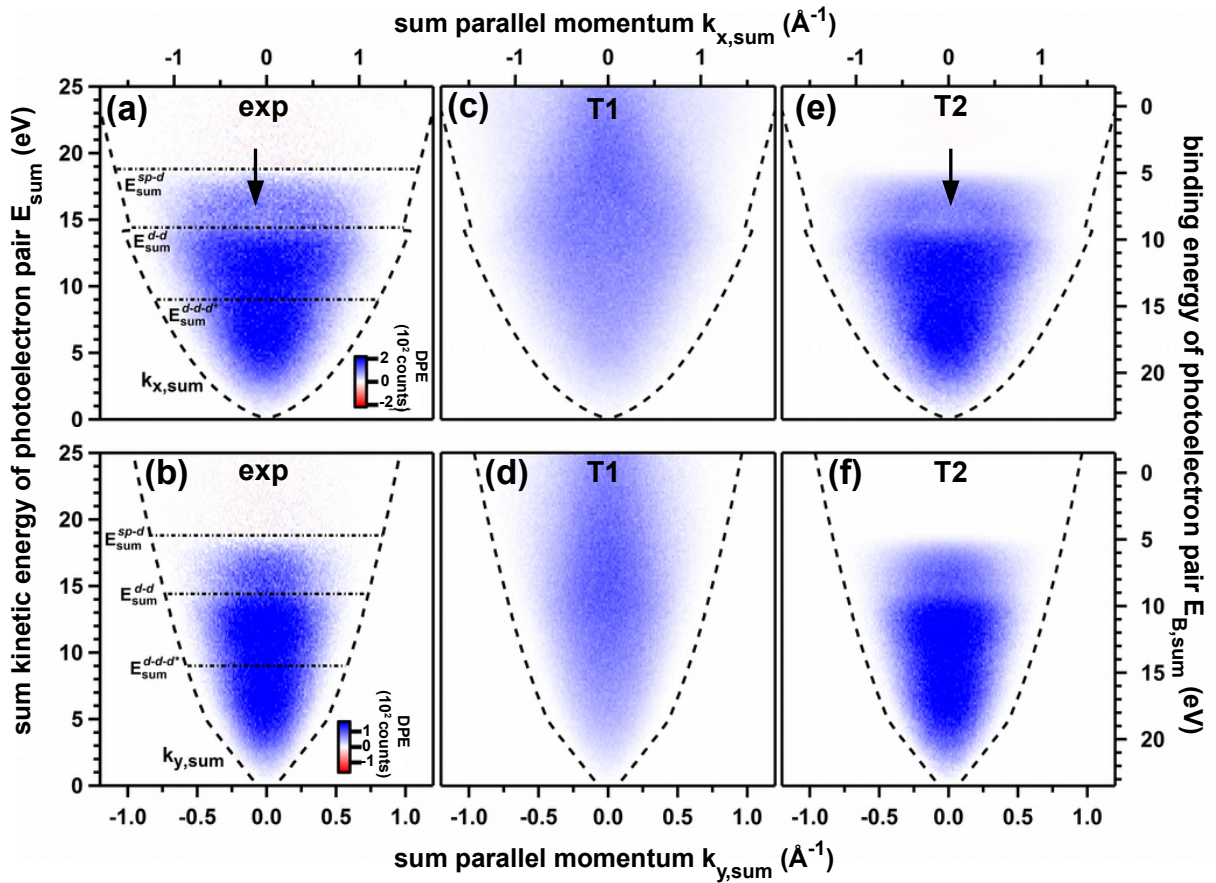


Abbildung 5.17: Experimentelle (a,b) und simulierte DPE-Intensität (c-f) als Funktion von  $k_{x,sum}$  bzw.  $k_{y,sum}$  und  $E_{sum}$ . (c-f) Simulation der Impulsverteilung anhand der angenommenen Verteilung der Elektronenpaare von der Oberfläche: (c,d) isotrope Verteilung der Elektronen eines Elektronenpaares in Winkel- und Energie (T1) und (e,f) isotrope Winkelverteilung unter Berücksichtigung der anhand des 2D-Energiespektrums aus Abb.5.10(a) gegebenen Verteilung der Elektronenpaare in der Energie (T2).

bei  $E_{sp-d}$ ,  $E_{d-d}$  und  $E_{d-d-d^*}$ . Entlang  $k_{x,sum}$  und  $k_{y,sum}$  ist die DPE-Intensität maximal für  $k_{x,sum} = 0$  bzw.  $k_{y,sum} = 0$ . Die Ausnahme bilden die  $sp-d$ -Elektronen, deren DPE-Intensität entlang  $k_{x,sum}$  ein Plateau im Bereich von  $k_{x,sum} = \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  aufweist (Pfeil in Abb.5.17(a)).

Wie in Abs.5.3.2.1 diskutiert, sind in der Analyse der Impulsverteilung die anhand der Anordnung und der energieabhängigen Winkelakzeptanz der Spektrometer resultierenden kinematischen Einflüsse zu beachten (Abs.3.2.4). Da sich aus diesen eine intrinsische Intensitätsverteilung ergibt. Zur Veranschaulichung sind in den Abb.5.17(c,d) die Resultate der intrinsischen Impulsverteilung dargestellt (T1 aus Abs.5.3.2.1), wenn eine Verteilung der Elektronenpaare von der Oberfläche angenommen wird, deren Einzelelektronen isotrop in Energie und Winkel verteilt sind. Die resultierende Verteilung weist jeweils unabhängig von  $E_{sum}$  entlang  $k_{x,sum}$  und  $k_{y,sum}$  ein Maximum für  $k_{x,sum}$  bzw.  $k_{y,sum} = 0$  auf (Abb.5.17(c,d)).

Prinzipiell kann ähnlich wie in Abb.5.16(c,d) veranschaulicht die intrinsische Verteilung aus den Abb.5.17(c,d) zur Korrektur der kinematischen Einflüsse in der experimentell

gemessenen Impulsverteilung verwendet werden. Um jedoch nachfolgend die Analyse anhand der experimentell gemessenen absoluten DPE-Intensität durchzuführen, wird ein alternativer Weg gewählt. Dabei wird die DPE-Intensität unter der Annahme einer vorgegebenen Verteilung der Elektronenpaare in der Energie und dem Winkel simuliert und jeweils mit dem entsprechenden experimentellen Ergebnis verglichen. Durch den Vergleich zwischen Simulation und Experiment sind damit direkte Rückschlüsse auf die reale Verteilung der Elektronenpaare in Energie und Winkel möglich.

Im einfachsten Fall wird zur Simulation der DPE-Intensität eine Elektronenpaarverteilung von der Oberfläche angenommen (T2 aus Abs.5.3.2.1), welche im Winkel isotrop verteilt ist und deren Energiekorrelation anhand des entsprechenden 2D-Energiespektrums aus Abs.5.3.1 gegeben ist (Abb.5.10(a) für Ag(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$ ). Die aus diesem Fall resultierende simulierte DPE-Intensität ist in den Abb.5.17(e,f) als Funktion von  $k_{x,sum}$  bzw.  $k_{y,sum}$  und  $E_{sum}$  dargestellt (T2). Qualitativ stimmen die Ergebnisse der Simulation T2 mit den experimentellen Ergebnissen aus Abb.5.17(a,b) überein. Im Rahmen des statistischen experimentellen Fehlers beträgt der Unterschied zwischen der Simulation T2 aus den Abb.5.17(e,f) und der experimentellen Impulsverteilung aus (a,b) weniger als 2% der integrierten Gesamtintensität. Anhand dessen ist die experimentelle Winkelverteilung der Elektronenpaare im Akzeptanzbereich durch eine isotrope Winkelverteilung der Elektronen eines Elektronenpaares von der Oberfläche beschreibbar.

**Winkel- und Impulsauswahl:** Nachfolgend wird eine mögliche Korrelation in Winkel und Impuls dadurch bestimmt, dass in Abhängigkeit der Auswahl des Impulses des einen Elektrons die Verteilung des zweiten Elektrons in Impuls bzw. im Winkel analysiert wird [57]. Dazu werden die Gesamtimpulse  $k_{x,sum}$  bzw.  $k_{y,sum}$  des Elektronenpaares in die Einzelimpulse der beiden Elektronen  $k_{x,1}$  und  $k_{y,1}$  sowie  $k_{x,2}$  und  $k_{y,2}$  zerlegt. Die 2D-Impulsverteilung entlang  $k_x$  und  $k_y$  ist ohne weitere Auswahl in Impuls oder Winkel in Abb.5.18(a) dargestellt. Für das erste Elektron ist  $k_x > 0$  und für das zweite Elektron ist  $k_x < 0$ . Die gemessene DPE-Intensität ist symmetrisch zu  $k_x = 0$  bzw.  $k_y = 0$  mit jeweils zwei Maxima bei  $k_x = \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_y = 0$ . Die in  $k_y$  integrierte Impulsverteilung weist für das zweite Elektron entlang  $k_x$  den Schwerpunkt bei  $k_x = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  auf (schwarze Punkte bzw. gestrichelte vertikale Linie in Abb.5.18(a)).

Je nach Wahl des Impulses des ersten Elektrons (Auswahl in den Bereichen  $k_A - k_D$  gemäß Abb.5.18(a)) ändert sich die Impulsverteilung des zweiten Elektrons bzw. der Schwerpunkt dieser Verteilung entlang  $k_x$  (schwarze Punkte bzw. gestrichelte vertikale Linie in den Abb.5.18(b-f)). Für den Bereich  $k_A$  ist der Schwerpunkt bei  $k_x = 0,85 \text{ \AA}^{-1}$  und für  $k_C$  bei  $k_x = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ , während dieser für  $k_B$  und  $k_D$  bei einem ähnlichen Wert von  $k_x = 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  wie ohne Auswahl liegt. Damit ist die Impulsverteilung des zweiten Elektrons abhängig von der des ersten Elektrons und somit wird anhand Abb.5.18(a) die Impuls-Impuls-Korrelation zwischen den beiden Elektronen eines Elektronenpaares deutlich.

Um nachfolgend die Beiträge zur Impuls-Impuls-Korrelation durch die Korrelation in Energie und Winkel zu unterscheiden, wird in Abb.5.19(a) die Winkelverteilung der Elek-

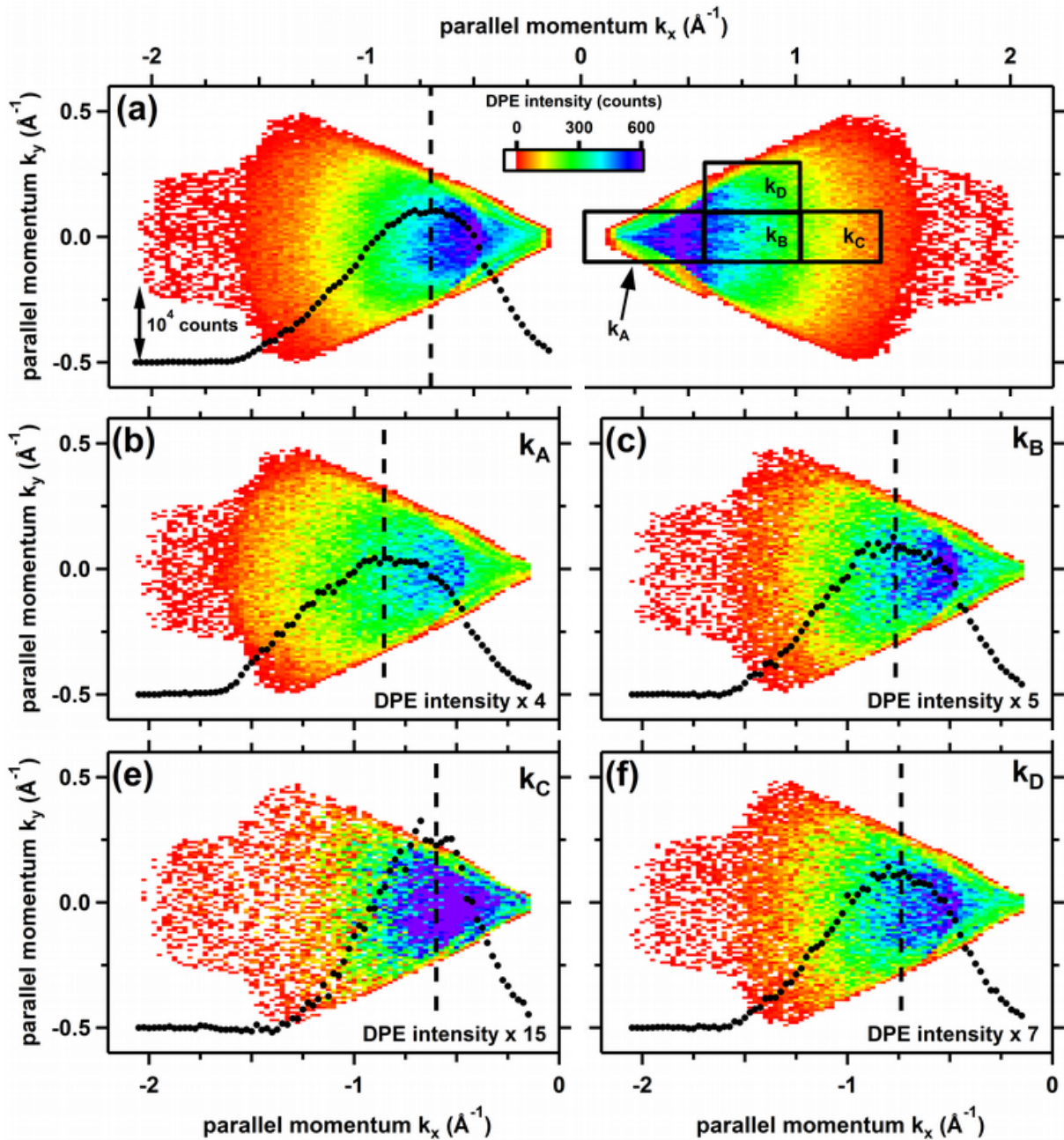


Abbildung 5.18: Impuls-Impuls-Korrelation: (a) 2D-Impulsverteilung in Abhängigkeit von  $k_x$  und  $k_y$ . Für das erste Elektron ist  $k_x > 0$  und für das zweite Elektron ist  $k_x < 0$ . Mit  $k_A$ - $k_D$  sind verschiedene Bereiche markiert, in denen der Impuls des ersten Elektrons ausgewählt wurde. (b-f) wie (a) nur im Bereich für  $k_x < 0$  (Impulsverteilung des zweiten Elektrons) und je nach Auswahl des Impulses des ersten Elektrons. Zusätzlich ist in (a-f) die in  $k_y$  integrierte Impulsverteilung des zweiten Elektrons entlang  $k_x$  dargestellt (schwarze Punkte). Die Spektren wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert.

tronenpaare entlang der Emissionsrichtungen  $\hat{k}_x$  und  $\hat{k}_y$  (Gl.3.14) analysiert. Der experimentell zugängliche Wertebereiche von  $\hat{k}_x = (\pm 0,5; \pm 0,9)$  und  $\hat{k}_y = (-0,3; +0,3)$  ergibt sich unter Berücksichtigung der maximalen Winkelakzeptanz  $\zeta = \pm 15^\circ$  der Spektrometer.

Das in  $\hat{k}_y$  integrierte Spektrum der Winkelverteilung des zweiten Elektrons ist ohne Auswahl in Abb.5.19(b) dargestellt (rot) und weist ein Maximum bei  $\hat{k}_x = 0,75$  auf. Wird der

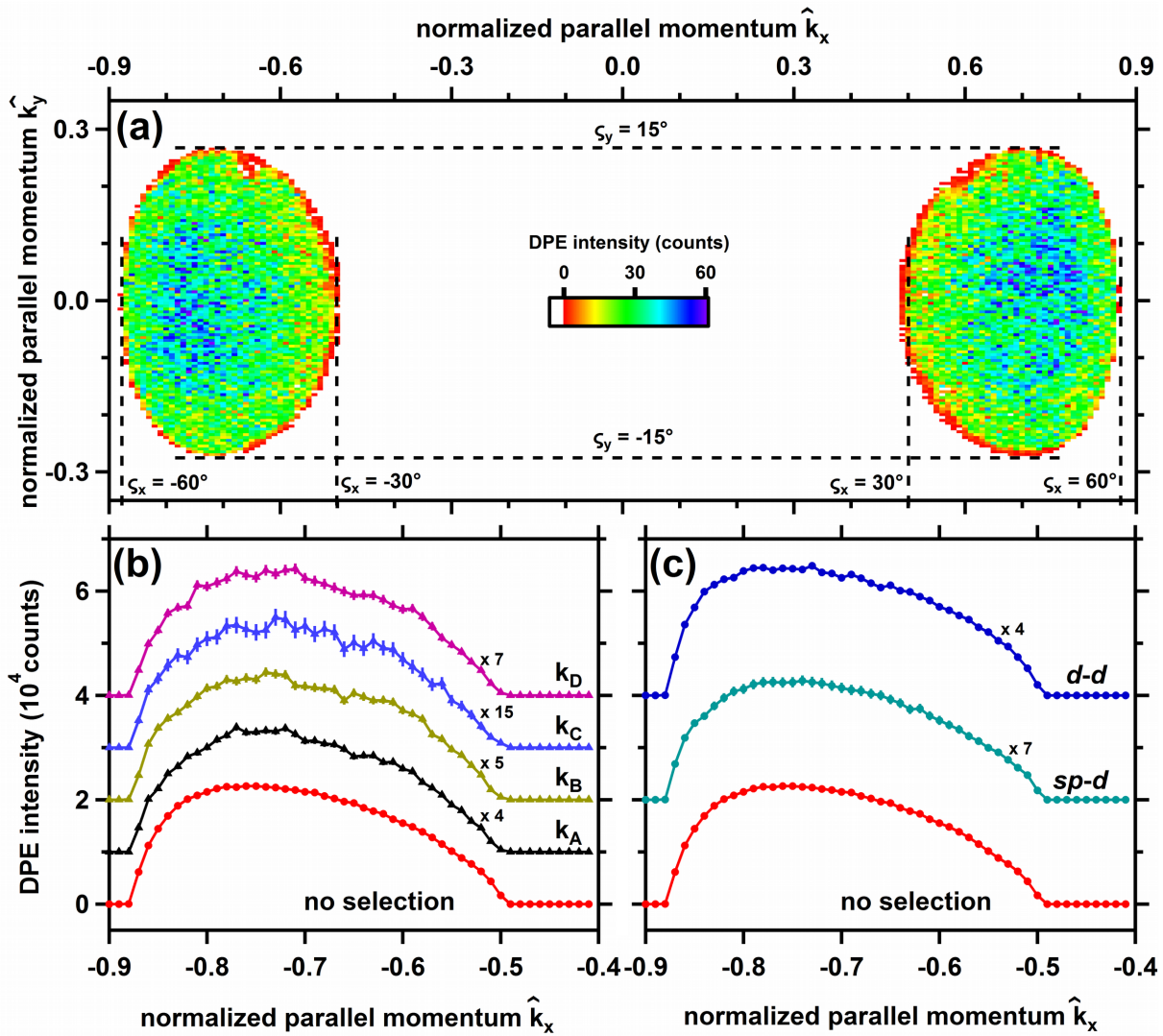


Abbildung 5.19: Winkel-Winkel-Korrelation: (a) 2D-Winkelverteilung in Abhängigkeit von  $\hat{k}_x$  und  $\hat{k}_y$ . Für das erste Elektron ist  $\hat{k}_x > 0$  und für das zweite Elektron ist  $\hat{k}_x < 0$ . (b) in  $\hat{k}_y$  integrierte Winkelverteilung des zweiten Elektrons entlang  $\hat{k}_x$  ohne und mit Auswahl des Impulses des ersten Elektrons. (c) wie (b) für alle detektierten Elektronenpaare sowie nur für  $sp-d$ - und  $d-d$ -Elektronenpaare. Die Spektren wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert.

Impuls des ersten Elektrons gemäß der in Abb.5.18(a) markierten Bereiche  $k_A - k_D$  ausgewählt, so zeigt sich in Abhängigkeit der Auswahl keine Änderung in der Winkelverteilung des zweiten Elektrons (Abb.5.19(b)). Quantitativ beträgt die Abweichung zwischen den einzelnen Winkelverteilungen des zweiten Elektrons weniger als 2% der integrierten Gesamtintensität.

Das Ergebnis zeigt deutlich, dass die Emissionsrichtungen der beiden Elektronen eines Elektronenpaares unabhängig voneinander sind. Die in den Abb.5.18 veranschaulichte Impuls-Impuls-Korrelation resultiert damit im Wesentlichen aus der Korrelation der beiden Elektronen in der Energie. Insgesamt ist dies damit ein weiterer Hinweis für eine im Akzeptanzbereich isotrope Winkelverteilung der Elektronen von der Oberfläche.

Nachfolgend wird die Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Gesamtenergie  $E_{sum}$

bzw. der Differenzenergie  $E_{diff}$  der kinetischen Energien der Einzelelektronen eines Elektronenpaares diskutiert. Im Hinblick darauf ist in Abb.5.19(c) die Winkelverteilung des zweiten Elektrons entlang  $\hat{k}_x$  für alle detektierten Elektronenpaare sowie nur für  $sp-d$ - und  $d-d$ -Elektronenpaare dargestellt (jeweils in  $\hat{k}_y$  integriert). Der Vergleich zeigt keinen Unterschied in den Winkelverteilungen des zweiten Elektrons. Die Abweichung für  $sp-d$ - bzw.  $d-d$ -Elektronenpaare im Vergleich zu der aller detektierten Elektronenpaare beträgt in Abb.5.19(c) weniger als 1% der integrierten Gesamtintensität. Darüber hinaus ist auch in Abhängigkeit der Differenzenergie  $E_{diff}$  keine Unterscheidung möglich (Anhang A.2.1). Zusammengefasst zeigt dies, dass die Winkelverteilung der Elektronenpaare unabhängig von der Gesamtenergie  $E_{sum}$  bzw. der Differenzenergie  $E_{diff}$  des Elektronenpaares ist.

Dieses überraschende Ergebnis für die DPE an Festkörperoberflächen ist dem der DPE am He-Atom entgegengesetzt. Im atomaren Fall zeigen eine Vielzahl von Experimenten eine Abhängigkeit der Emissionsrichtung der Elektronenpaare von  $E_{sum}$  und  $E_{diff}$  [38, 288–291].

**Parametrisierung der Winkelverteilung:** Um die experimentelle Winkelverteilung der Elektronenpaare weiterführend zu charakterisieren, wird der in Gl.3.15 definierte Differenzwinkel  $\zeta_{diff}$  zwischen den beiden Elektronen eines Elektronenpaares verwendet. Die experimentelle DPE-Intensität ist in Abb.5.20(a) in Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$  dargestellt (schwarze Punkte). Aufgrund der eingeschränkten Winkelakzeptanz von  $\pm 15^\circ$  pro Spektrometer ergibt sich für  $\zeta_{diff}$  ein experimenteller Wertebereich von  $\zeta_{diff} = 60$  bis  $120^\circ$ . Darüber hinaus folgt aus der Anordnung der Spektrometer um  $\pm 45^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen, dass die experimentelle Verteilung in Abb.5.20(a) ein Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  aufweist (gestrichelte Linie). Die integrierte DPE-Intensität ist unterhalb und oberhalb  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  innerhalb von 1% bezogen auf die integrierte Gesamtintensität identisch zueinander. Als Resultat ist die experimentelle Verteilung der Elektronenpaare in  $\zeta_{diff}$  symmetrisch zum Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ .

Die bisherige Analyse der Winkelverteilung der Elektronenpaare an Ag(001) deutet auf eine im Akzeptanzbereich isotrope Winkelverteilung hin. Zum Vergleich ist deshalb in Abb.5.20(a) zusätzlich die simulierte DPE-Intensität dargestellt (rote Kurve), wenn eine isotrope Winkelverteilung angenommen wird. Die Verteilung der Elektronenpaare in der Energie erfolgt anhand des 2D-Energiespektrums aus Abb.5.10(a). Das Ergebnis der simulierten Verteilung ist qualitativ vergleichbar mit dem experimentellen Resultat. Zur quantitativen Auswertung wird nachfolgend  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  als quadratische Abweichung zwischen experimenteller  $I_{exp}$  und simulierter DPE-Intensität  $I_{sim}$  gemäß

$$\Delta I^{\zeta_{diff}} = \sqrt{\sum_{\zeta_{diff}} \left( I_{exp}(\zeta_{diff}) - I_{sim}(\zeta_{diff}) \right)^2} \quad (5.23)$$

verwendet. Im Vergleich der experimentellen und simulierten DPE-Intensität in Abb.5.10(a) entspricht  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  etwa 2% der integrierten Gesamtintensität.

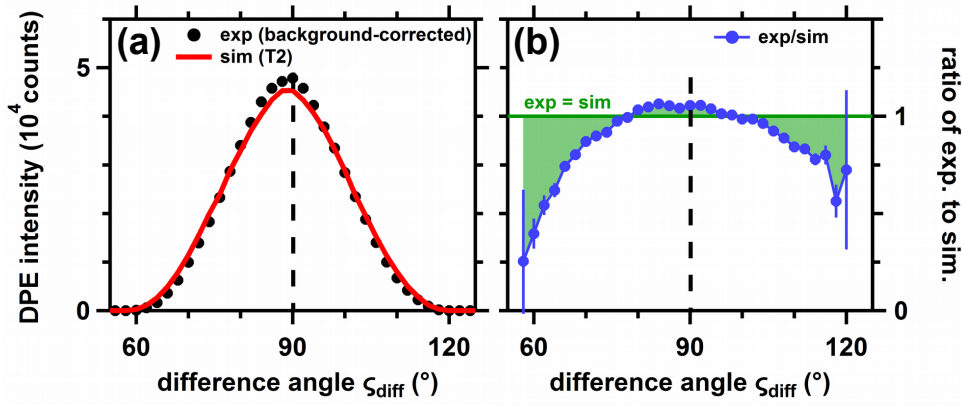


Abbildung 5.20: (a) Elektronenpaarverteilung in Abhängigkeit des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  zwischen den Elektronen des Elektronenpaares. Experimentelle (schwarze Punkte) und simulierte DPE-Intensität im Fall der isotropen Winkelverteilung kombiniert mit der Verteilung in der Energie anhand des 2D-Energiespektrums (rote Kurve, T2 in Abb. 5.17). (b) Verhältnis zwischen experimenteller und simulierter DPE-Intensität aus (a) in Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$ . Der Fall, in dem Experiment und Simulation miteinander übereinstimmen, ist markiert (horizontale grüne Linie).

Um darüber hinaus in Abhängigkeit des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  die experimentellen Unterschiede zum Fall einer isotropen Winkelverteilung aufzulösen, ist in Abb.5.10(b) das Verhältnis aus experimenteller und simulierter Verteilung dargestellt. Im Fall, d.h. experimentelle und simulierte DPE-Intensität sind identisch, ist dieser Wert 1 (horizontale grüne Linie). Das Ergebnis in Abb.5.10(b) ist zwischen  $\zeta_{diff} = 80$  bis  $100^\circ \approx 1$  und ober- bzw. unterhalb davon jeweils deutlich kleiner als 1 (grüne Fläche in Abb.5.10(b)). Demzufolge stimmt die experimentelle Winkelverteilung innerhalb  $\zeta_{diff} = 80$  bis  $100^\circ$  mit der isotropen Verteilung überein, ist außerhalb davon jedoch niedriger als die im isotropen Fall. Obwohl die integrierte Abweichung  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  zwischen Experiment und Simulation aus Abb.5.21(a) nur 2% beträgt, existieren demnach experimentelle Unterschiede zur isotropen Verteilung.

Um die experimentellen Abweichungen von der isotropen Winkelverteilung zu interpretieren, wird die simulierte Winkelverteilung in Abhängigkeit  $\zeta_{diff}$  anhand der assoziierten Legendre-Polynome  $P_{L,M}(\cos(\zeta_{diff}))$  parametrisiert. Diese sind gemäß Ref.[292] durch

$$P_{L,M}(x) = (-1)^M (1-x^2)^{\frac{M}{2}} \frac{d^M}{dx^M} P_L(x), \quad (5.24)$$

gegeben sind, wobei mit  $P_L$  die Legendre-Polynome gemäß

$$P_L(x) = \frac{1}{2^L L!} \frac{d^L}{dx^L} (x^2 - 1)^L \quad (5.25)$$

bezeichnet werden [292].

In den Abb.5.21 sind verschiedene assoziierte Legendre-Polynome  $P_{L,M}(\cos(\zeta_{diff}))$  im Bereich von  $L=0$  bis 2 mit  $M=0$  bis  $L$  dargestellt. Einerseits ist in Abb.5.21(a) die Wahrscheinlichkeitsdichte der Emission eines Elektrons relativ zur der des zweiten Elek-



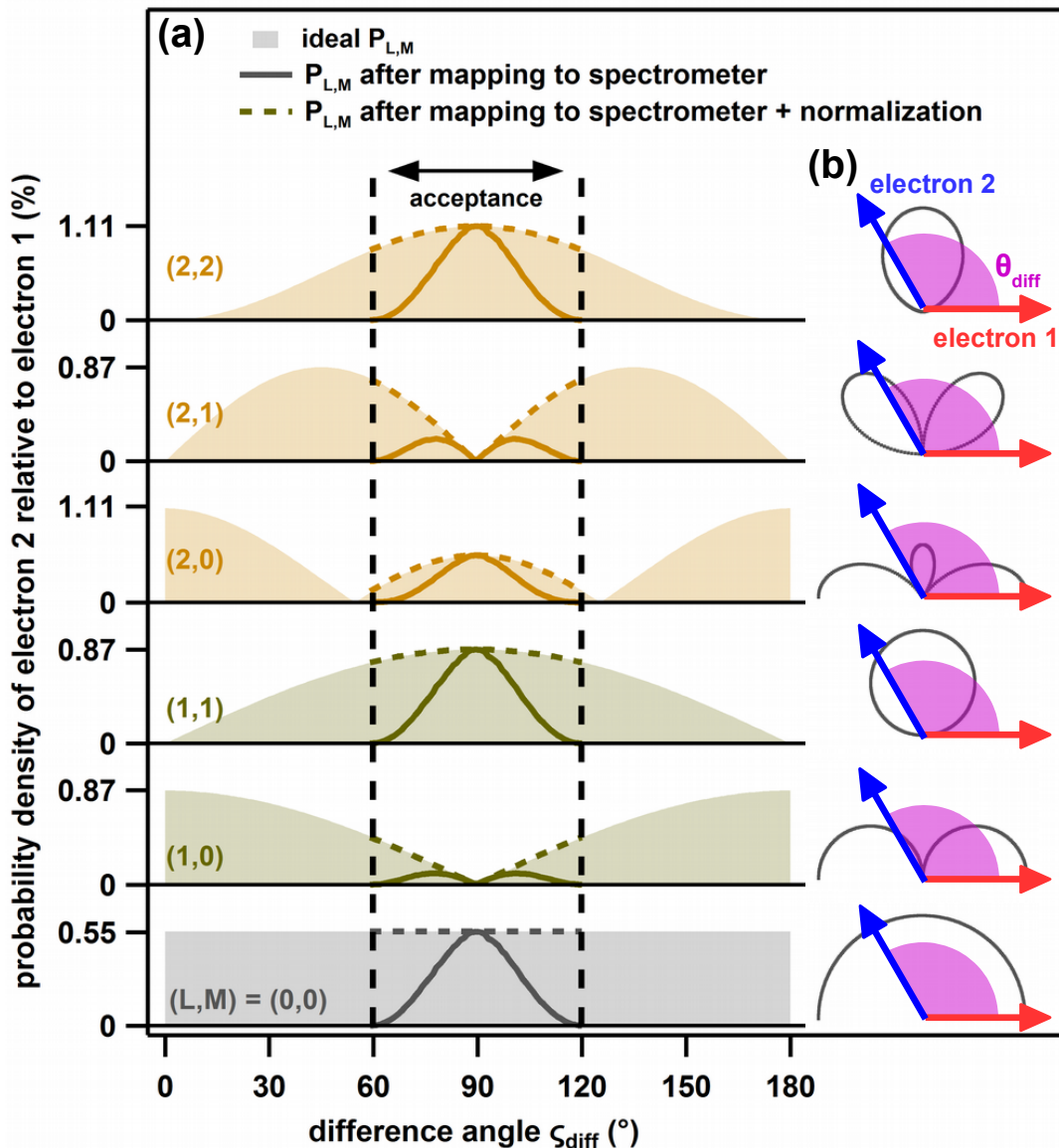


Abbildung 5.21: (a) Wahrscheinlichkeitsdichte der Emission eines Elektrons als Funktion des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$ . Die Fläche entspricht der idealen Verteilung  $P_{L,M}(\cos(\zeta_{diff}))$  (Gl.5.24). Die vertikalen gestrichelten Linie geben den Akzeptanzbereich an. Die in diesem Bereich experimentell zugängliche Winkelverteilung im Idealfall (gestrichelte Kurve) sowie die unter zusätzlicher Berücksichtigung der kinematischen Einflüsse durch den experimentellen Aufbau (durchgezogene Kurve) ist zusätzlich gekennzeichnet. (b) Polardarstellung von  $P_{L,M}(\cos(\zeta_{diff}))$  aus (a).

trons in Abhängigkeit des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  zwischen beiden Elektronen abgebildet. Andererseits ist in Abb.5.21(b) die zu (a) entsprechende Polardarstellung angegeben. Für  $(L, M) = (0,0)$  ergibt sich die isotrope Winkelverteilung mit einem von  $\zeta_{diff}$  unabhängigen konstanten Wert für die Wahrscheinlichkeitsdichte. Dies entspricht in der Polardarstellung in (b) einem Halbkreis mit konstantem Radius.

Der Akzeptanzbereich entspricht  $\zeta_{diff} = 60$  bis  $120^\circ$ , sodass die Winkelverteilung nur innerhalb dieses Bereichs experimentell zugänglich ist (gestrichelte Kurve in Abb.5.21(a)). Darüber hinaus führen die kinematischen Einflüsse durch den experimentellen Aufbau da-

zu, dass auch im Fall der isotropen Winkelverteilung  $(L, M) = (0,0)$  nicht alle  $\zeta_{diff}$  mit der gleichen Wahrscheinlichkeit detektiert werden (durchgezogene Linie in Abb.5.21(a)). Wie in Abb.5.20(a) gezeigt, ergibt sich im Fall einer isotropen Winkelverteilung ( $(L, M) = (0,0)$ ) ein Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ .

Analog dazu lässt sich die experimentelle Winkelverteilung für die restlichen assoziierten Legendre-Polynome  $P_{L,M}(\cos(\zeta_{diff}))$  von  $(L, M) = (1,0)$  bis  $(2,2)$  simulieren (durchgezogene Kurven in Abb.5.21(a)). Anhand Abb.5.21 sind die simulierten Winkelverteilungen in zwei Gruppen unterscheidbar: ohne Knoten ( $(L, M) = (0,0), (1,1), (2,0)$  und  $(2,2)$ ) und mit Knoten ( $(L, M) = (1,0)$  und  $(2,1)$ ) bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ . Innerhalb dieser beiden Gruppen ist keine experimentelle Unterscheidung möglich, da aufgrund der experimentellen Spektrometerakzeptanz der relative Unterschied zwischen  $(L, M) = (0,0), (1,1), (2,0)$  und  $(2,2)$  bzw.  $(L, M) = (1,0)$  und  $(2,1)$  weniger als 2% der integrierten Wahrscheinlichkeitsdichte beträgt (Vergleich der gestrichelten Kurven in Abb.5.21(a)).

**Experimentelle Unterscheidbarkeit verschiedener Winkelverteilungen:** Nachfolgend wird untersucht, inwieweit die verschiedenen simulierten Winkelverteilungen mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmen. Dazu wird in der Abb.5.22(a) die experimentelle DPE-Intensität (schwarze Punkte) mit der simulierten DPE-Intensität (rote Kurve) für die verschiedenen  $(L, M)$  verglichen. Qualitativ weichen nur die simulierten Winkelverteilungen  $(L, M) = (1,0)$  und  $(2,1)$  mit dem Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  deutlich von der experimentellen Winkelverteilung ab. Zur Quantifizierung wurde anhand Gl.5.23 die Abweichung  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  zwischen Experiment und der jeweiligen Simulation berechnet und in Abb.5.22(b) dargestellt. Im Fall eines Knotens bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  ist  $\Delta I^{\zeta_{diff}}_{(L,M)}$  maximal und beträgt 15% der integrierten Gesamtintensität. Im Gegensatz dazu ist für alle simulierten Winkelverteilungen ohne Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  die Abweichung zwischen Experiment und Simulation kleiner als 2% der integrierten Gesamtintensität.

Das Resultat dieser Analyse ist darüber hinaus unabhängig von einer zusätzlichen Auswahl des Impulses des ersten Elektrons. Dazu ist in den Abb.5.22(c-f) analog zu (b) die Abweichung  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  zwischen Experiment und der jeweiligen Simulation dargestellt, wenn zusätzlich der Impuls des ersten Elektrons gemäß der mit  $k_A - k_D$  bezeichneten Bereiche in Abb.5.18(a) ausgewählt wird. Analog zu Abb.5.22(b) zeigt sich nur im Fall einer Winkelverteilung mit Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  ein signifikanter Unterschied zum Experiment ( $\approx 15$  bis 20% der integrierten Gesamtintensität). Während die Abweichung zwischen Simulation und Experiment in den anderen Fällen ohne Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  weniger als 2% der integrierten Gesamtintensität beträgt.

Auch wenn im Rahmen des statistischen experimentellen Fehlers keine eindeutige Unterscheidung innerhalb der Winkelverteilungen ohne Knoten ( $(L, M) = (0,0), (1,1), (2,0)$  und  $(2,2)$ ) möglich ist, so ist trotzdem anhand Abb.5.22(b-f) das Minimum von  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  nicht bei  $(L, M) = (0,0)$  (isotroper Fall) sondern bei  $(L, M) = (2,2)$  (b-e) bzw.  $(2,0)$  (f). Dies kann als experimenteller Hinweis für eine von der isotropen Winkelverteilung abweichendes Verhalten interpretiert werden.

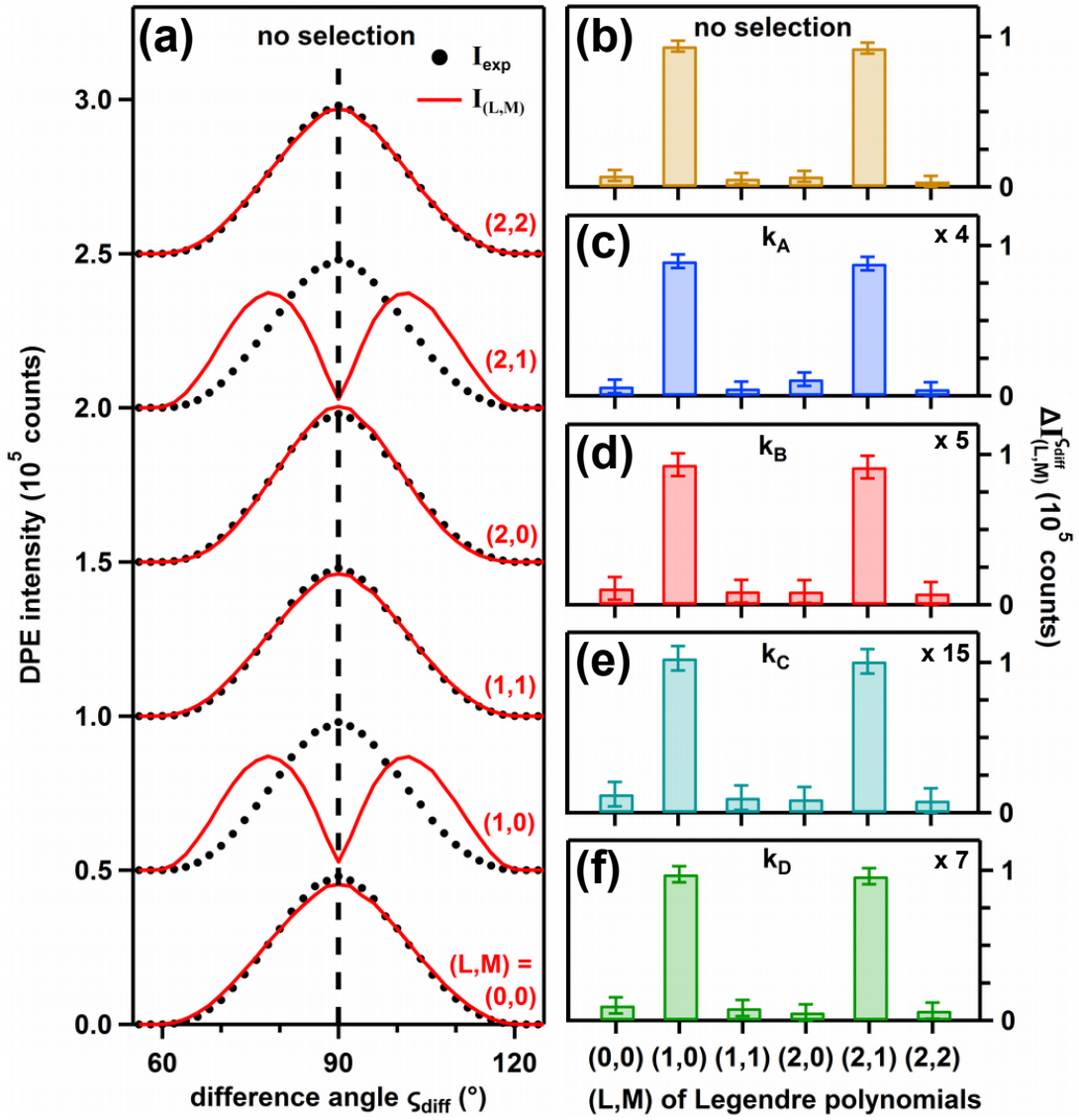


Abbildung 5.22: (a) Experimentelle (schwarze Punkte) sowie mittels  $(L, M)$  simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  ohne zusätzlich Auswahl. (b) anhand Gl.5.23 bestimmte Abweichung  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  zwischen Experiment und Simulation für die Ergebnisse in (a) in Abhängigkeit der verschiedenen  $(L, M)$ . (c-f) wie (b) unter Berücksichtigung der Auswahl des Impulses des ersten Elektrons in den Bereichen  $k_A - k_D$  (markierte Bereiche in Abb.5.18(a)). Die Werte für  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  sind entsprechend der angegebenen Faktoren anhand der integrierten Gesamtintensität skaliert.

**Abschätzung des maximalen Anisotropieanteils:** Nachfolgend wird in diesem Abschnitt der experimentelle Beitrag einer Winkelverteilung mit Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  ( $(L, M) = (1,0)$ ) abgeschätzt. Zur Analyse des anisotropen Anteils wird

$$P_{1,0}^R(\gamma) = \gamma P_{1,0} + (1 - \gamma) P_{0,0} \quad (5.26)$$

verwendet. Mit  $P_{1,0}^R$  wird die aus isotroper  $P_{0,0}$  und anisotroper Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_{1,0}$  zusammengesetzte Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet. Dabei entspricht  $\gamma$  dem relativen anisotropen Anteil und liegt im Wertebereich von  $[0, 100\%]$ . Für  $\gamma = 0$  ist  $P_{1,0}^R(0) = P_{0,0}$  (isotroper Fall,  $(L, M) = (0,0)$ ) und für  $\gamma = 100\%$  ist  $P_{1,0}^R(100\%) = P_{1,0}$  (ani-

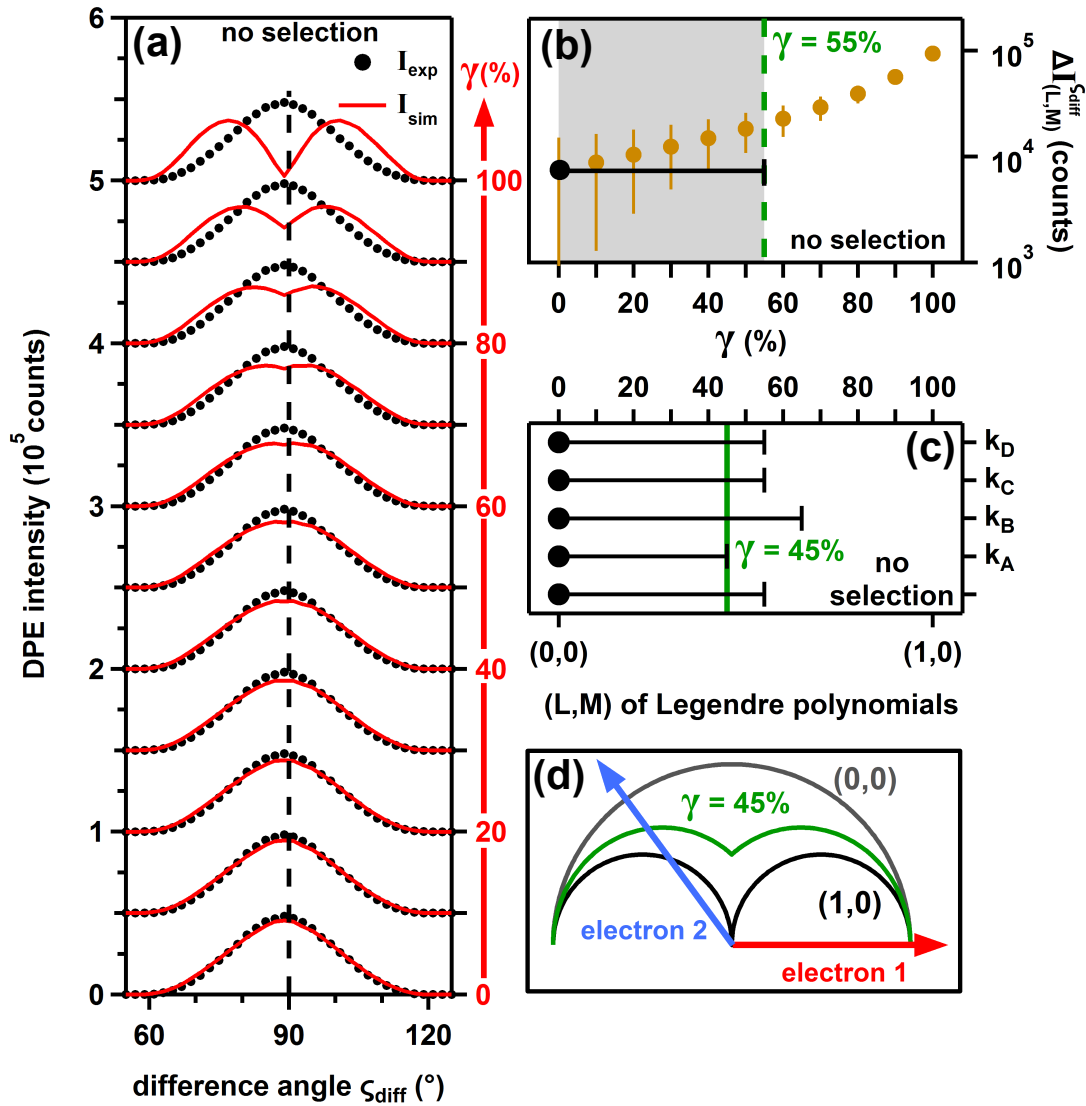


Abbildung 5.23: (a) Experimentelle (schwarze Punkte) sowie mittels  $P_{1,0}^R(\gamma)$  simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion von  $\zeta_{diff}$  für verschiedene  $\gamma$  aus Gl.5.26. (b) anhand Gl.5.23 bestimmte Abweichung  $\Delta I_{\zeta_{diff}}^{(L,M)}$  zwischen Experiment und Simulation für die Ergebnisse in (a) in Abhängigkeit von  $\gamma$ . Das Minimum ist bei  $\gamma = 0$  und der maximale Anisotropieanteil bei 55% (gestrichelte grüne Kurve). (c) analog zu (b) Minimum und maximaler Anisotropieanteil (durchgezogene grüne Linie) ohne sowie unter Berücksichtigung der Auswahl des Impulses des ersten Elektrons in den Bereichen  $k_A - k_D$  (markierte Bereiche in Abb.5.18(a)). (d) Polardarstellung von  $(L, M) = (0,0)$  und  $(1,0)$  sowie für  $\gamma = 45\%$ .

sotroper Fall mit Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ ,  $(L, M) = (1,0)$ .

In Abb.5.23(a) ist die experimentelle (schwarze Punkte) und die für verschiedene  $\gamma$  anhand Abb.5.26 simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  dargestellt. Qualitativ ist oberhalb  $\gamma = 40\%$  ein signifikanter Unterschied zwischen Simulation und Experiment zu erkennen. Zur Quantifizierung ist in Abb.5.23(b) die Abweichung  $\Delta I_{\zeta_{diff}}^{(L,M)}$  zwischen Simulation und Experiment in Abhängigkeit von  $\gamma$  dargestellt. Das Minimum von  $\Delta I_{\zeta_{diff}}^{(L,M)}$  ist bei  $\gamma = 0$  und im Rahmen des statistischen experimentellen Fehlers beträgt der maximale Anisotropieanteil ohne Auswahl 55% (grün gestrichelte Linie in Abb.5.23(b)). Demzufolge ist der Anteil von  $(L, M) = (1,0)$  an der experimentellen

Verteilung kleiner als 55%.

Das Ergebnis dieser Analyse ist insgesamt unabhängig von einer zusätzlichen Auswahl des Impulses des ersten Elektrons. In Abb.5.22(c) ist das Minimum sowie der maximale Anisotropieanteil dargestellt, wenn zusätzlich zum Fall ohne Auswahl der Impuls des ersten Elektrons gemäß der mit  $k_A - k_D$  bezeichneten Bereichen in Abb.5.18(a) ausgewählt wird. Das Minimum ist in allen Fällen bei  $\gamma = 0$  und der maximale Anisotropieanteil liegt im Bereich von 45 bis 65%. Anhand dieser Ergebnisse ist im Fall von Ag(001) die obere Grenze des Anteils von  $(L, M) = (1,0) \leq 45\%$  (durchgezogene grüne Linie in Abb.5.23(b)). Die entsprechende Winkelverteilung für diesen Fall (grüne Kurve) ist in der Polardarstellung in Abb.5.23(d) zusammen mit der für  $(L, M) = (0,0)$  und  $(1,0)$  dargestellt.

Basierend auf den Ergebnissen der DPE am He-Atom existiert eine zu Abb.5.23(a,b) ähnliche Methode zur Bestimmung des Anisotropieanteils in der Winkelverteilung der Elektronenpaare [289, 293]. Unter Verwendung von linear polarisiertem Licht gilt für die Winkelverteilung der Elektronenpaare im Fall der DPE am He-Atom gemäß Ref.[289]

$$P(\beta, \cos(\zeta_{diff})) = 1 + \beta P_2^0(\cos(\zeta_{diff})) . \quad (5.27)$$

Dabei liegt  $\beta$  im Wertebereich von  $[-1,2]$  und bezeichnet den Anisotropieparameter. Die entsprechenden Grenzfälle bei  $\beta = -1$  und  $0$  sind identisch mit den Winkelverteilungen für  $(L, M) = (2,0)$  und  $(0,0)$ , während der Fall  $\beta = 2$  einer zu  $(L, M) = (1,0)$  ähnlichen Verteilung entspricht. Damit entspricht übertragen auf  $\beta$  der Wert von  $\gamma = 45\%$  einem Anisotropieparameter  $\beta \approx 0,9$ .

**Zusammenfassung:** Am Beispiel von Ag(001) wurde die Winkel- und Impulsverteilung der Elektronenpaare analysiert. Einerseits wurde dazu die unter Berücksichtigung der experimentellen Spektrometerakzeptanz simulierte DPE-Intensität mit der experimentellen DPE-Intensität verglichen. Dabei erfolgte die Simulation unter der Annahme einer im Winkel isotropen Verteilung der beiden Elektronen, deren Korrelation in der Energie anhand des 2D-Energiespektrums aus Abs.5.3.1 gegeben ist. Im Vergleich von Experiment und Simulation zeigt sich eine Übereinstimmung von etwa 2% (bezogen auf integrierte Gesamtintensität). Andererseits wurde gezeigt, dass die experimentelle Winkelverteilung eines Elektrons des Elektronenpaares unabhängig von der Wahl des Impulses des anderen Elektrons ist. Im untersuchten Akzeptanzbereich ähnelt die experimentelle Elektronenverteilung demnach einer isotropen Verteilung der beiden Elektronen im Winkel.

Um den Unterschied zu einer isotropen Winkelverteilung aufzulösen, wurden verschieden parametrisierte Winkelverteilung simuliert und mit dem experimentellen Resultat verglichen. Die Parametrisierung erfolgte anhand des Differenzwinkel  $\zeta_{diff}$  zwischen den Emissionsrichtungen beider Elektronen eines Elektronenpaares. Im Rahmen des statistischen Fehlers stimmt dabei das Experiment innerhalb von 2% mit einer simulierten Winkelverteilung überein, deren DPE-Intensität ein Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  aufweist. Wird im Gegensatz dazu eine Winkelverteilung mit einem Minimum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  angenommen, so beträgt die Abweichung zwischen Simulation und Experiment über 15% (jeweils bezo-

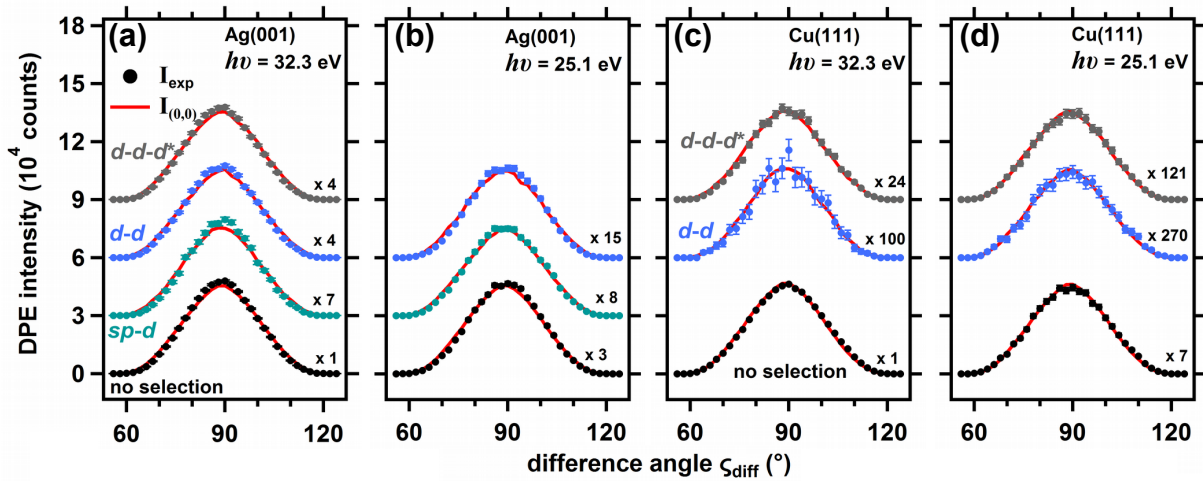


Abbildung 5.24: (a-d) Experimentelle (Punkte) und simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion von  $\zeta_{diff}$  für die unterschiedlichen Arten von Elektronenpaaren bei Ag(001) (a,b) und Cu(111) (c,d) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV und  $s$ - (a,c) bzw.  $h\nu = 25,1$  eV und  $p$ -polarisiertem Licht (b,d). Die simulierte DPE-Intensität resultiert aus einer Elektronenpaarverteilung, die isotrop im Winkel verteilt ist und deren Verteilung in der Energie anhand der 2D-Energiespektren aus Abs.5.3.1 gegeben ist. Die Winkelverteilung der Elektronenpaare wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert.

gen auf die integrierte Gesamtintensität). Der maximale Anteil einer solchen Verteilung wurde anhand der experimentellen Winkelverteilung mit 45% abgeschätzt.

### 5.3.2.3 Vergleich und Zusammenfassung von Ag(001) und Cu(111)

**Vergleich:** In Abb.5.24 ist die Winkelverteilung der Elektronenpaare als Funktion des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  zwischen den beiden Elektronen eines Elektronenpaares material- und photonenenergieabhängig für die anhand der Summenenergie  $E_{sum}$  unterscheidbaren DPE-Übergänge dargestellt (Punkte). Analog zu Abs.5.3.2.2 weist die experimentelle Winkelverteilung jeweils ein Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  auf und die integrierte DPE-Intensität ist unter- und oberhalb  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  innerhalb von 3% der integrierten Gesamtintensität symmetrisch zueinander. Darüber hinaus zeigt der Vergleich mit der simulierten DPE-Intensität (rote Kurve in Abb.5.24) unabhängig von der Photonenergie für Ag(001) und Cu(111) eine Übereinstimmung zum Experiment von weniger als 3% der integrierten Gesamtintensität.

Um Unterschiede zwischen Ag(001) und Cu(111) aufzulösen, ist in Abb.5.25(a) das Verhältnis aus experimenteller und simulierter DPE-Intensität für  $h\nu = 32,3$  eV dargestellt (schwarze Punkte bzw. rote Kurve in Abb.5.24(a,c)). Der Fall, in dem Experiment und Simulation identisch sind, entspricht einem Wert von 1 (horizontale grüne Linie).

Zwischen  $\zeta_{diff} = 74$  bis  $96^\circ$  ist das Verhältnis materialunabhängig  $\approx 1$  und damit sind Ag(001) und Cu(111) in diesem Bereich miteinander vergleichbar. Unterhalb  $\zeta_{diff} = 74^\circ$  ergibt sich für Cu(111) weiterhin eine Übereinstimmung zur isotropen Winkelverteilung, während für Ag(001) der Wert kleiner als 1 ist. Dementsprechend werden für  $\zeta_{diff} \leq 74^\circ$  bei Ag(001) experimentell weniger Elektronenpaare gemessen, als anhand der isotro-

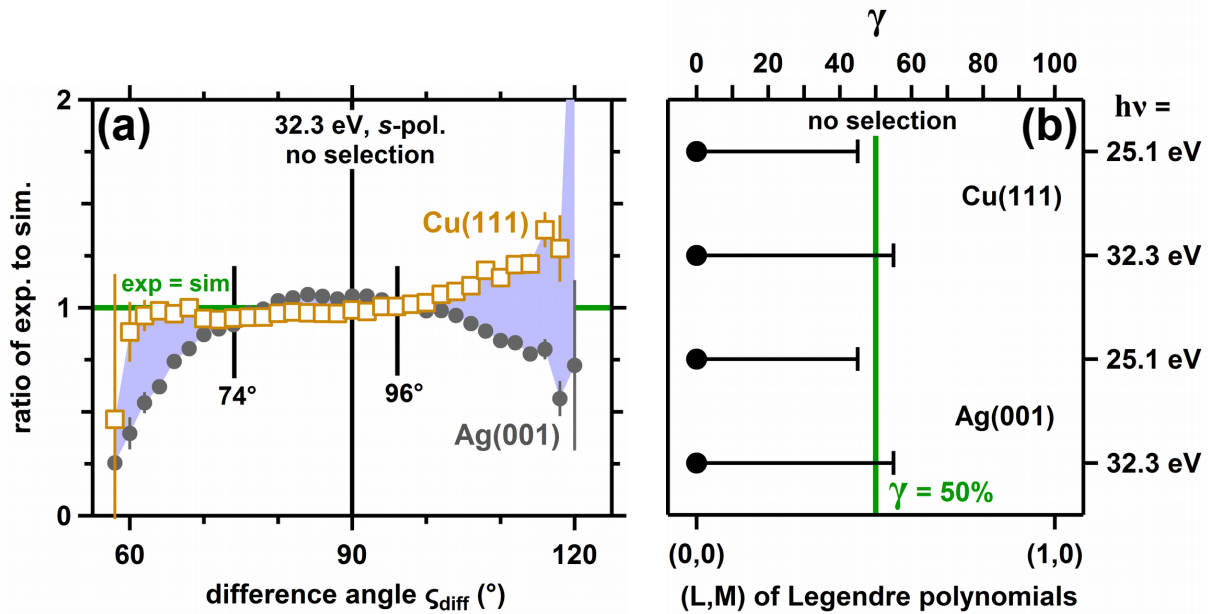


Abbildung 5.25: (a) Verhältnis zwischen experimenteller und simulierter DPE-Intensität für Ag(001) und Cu(111) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV in Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$  für alle Elektronenpaare (schwarze Punkte in Abb.5.24(a,c)). Der Fall, in dem Experiment und Simulation miteinander übereinstimmen, ist markiert (horizontale grüne Linie). (b) wie Abb.5.23(c) zur Abschätzung des maximalen Anisotropieanteils (durchgezogene grüne Linie) einer Winkelverteilung, deren DPE-Intensität bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  verschwindet. In der Analyse werden alle Elektronenpaare berücksichtigt.

pen Winkelverteilung zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich oberhalb  $\zeta_{diff} = 96^\circ$  sowohl Ag(001) und Cu(111) von der simulierten Verteilung im isotropen Fall. Dabei ist das Verhältnis zwischen Experiment und Simulation für Ag(001) kleiner und für Cu(111) größer als 1. Demzufolge wird für  $\zeta_{diff} \geq 96^\circ$  bei Ag(001) experimentell eine niedrigere und bei Cu(111) eine höhere DPE-Intensität gemessen, als anhand des isotropen Falls zu erwarten ist.

Abschließend wird analog zu Abb.5.23 der maximale Anteil einer Winkelverteilung abgeschätzt, deren DPE-Intensität im Gegensatz zu der im isotropen Fall für  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  verschwindet ( $(L, M) = (1,0)$  in Abb.5.21). Zur Analyse wird dafür Gl.5.26 verwendet, in der eine Winkelverteilung als Summe aus isotropen  $(L, M) = (0,0)$  und anisotropen Fall  $(L, M) = (1,0)$  berechnet wird. Dazu wird der Parameter  $\gamma$  als relativer anisotroper Anteil von  $(L, M) = (1,0)$  definiert. Analog zu der Analyse in Abb.5.23 wird der maximale Anteil von  $(L, M) = (1,0)$  photonenenergieunabhängig für Ag(001) und Cu(111) mit etwa 50% abgeschätzt (durchgezogene grüne Linie).

**Zusammenfassung:** Zur Analyse der Winkelverteilung der Elektronenpaare wird der Differenzwinkel  $\zeta_{diff}$  zwischen den Emissionsrichtungen beider Elektronen verwendet. Unabhängig von der Photonenenergie zeigt sich für Ag(001) und Cu(111) eine Übereinstimmung zu einer isotropen Winkelverteilung ( $\approx 2\%$  der integrierten Gesamtintensität). Demnach ist die Emissionsrichtung des einen Elektrons unabhängig von der des zweiten Elektrons und die beiden Elektronen eines Elektronenpaares sind hauptsächlich in der

Energie miteinander korreliert.

Darüber hinaus stimmen die experimentellen Winkelverteilungen für Ag(001) und Cu(111) innerhalb von 5% der integrierten Gesamtintensität miteinander überein. Um den experimentellen Unterschied zwischen Ag(001) und Cu(111) aufzulösen, wurde als Referenz die simulierte isotrope Winkelverteilung verwendet und jeweils das Verhältnis aus Experiment und Simulation gebildet. Im Fall von Ag(001) ist für niedrige  $\zeta_{diff} \leq 75^\circ$  und hohe  $\zeta_{diff} \geq 95^\circ$  die experimentelle DPE-Intensität jeweils kleiner als die der isotropen Winkelverteilung. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich Cu(111) nur für  $\zeta_{diff} \geq 95^\circ$  von der isotropen Winkelverteilung, weist entgegengesetzt zu Ag(001) jedoch in diesem Bereich eine höhere experimentelle DPE-Intensität auf, als anhand des isotropen Falls zu erwarten wäre. Damit zeigen sich experimentelle Unterschiede in der Winkelverteilung der Elektronenpaare zwischen Ag(001) und Cu(111).

## 5.4 Doppelphotoemission an NiO- und CoO-Schichten

In den beiden folgenden Abs.5.4.1 und 5.4.2 werden die 2D-Energiespektren bzw. die Winkelverteilung der Elektronenpaare von NiO(001) und CoO(001) im Energiebereich von  $h\nu = 22,7$  bis  $32,3$  eV für  $p$ - und  $s$ -polarisiertes Licht diskutiert.

Die Präparation der NiO(001)- und CoO(001)-Schichten mit Ag(001) als Substrat ist in Abs.3.3.2 beschrieben. Die jeweiligen DPE-Messungen wurden unter der Spektrometereinstellung WideAngleMode (WAM) mit  $E_{kin}^{spec} = 8$  eV und  $E_{pass}^{spec} = 60$  eV durchgeführt (Abs.3.2).

In den präsentierten DPE-Resultaten wurden einerseits die kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen anhand der Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE} = 4,5$  eV von NiO(001) und CoO(001) [111, 294, 295] korrigiert (Gl.3.10 in Abs.3.2.3). Andererseits wurde in den 2D-Energiespektren die energieabhängige Spektrometerakzeptanz berücksichtigt (Gl.3.11 in Abs.3.2.4).

### 5.4.1 Energieverteilung

Bevor in diesem Abschnitt die 2D-Energiespektren von NiO(001) und CoO(001) diskutiert werden, wird analog zu Abs.5.2 der zufällige Untergrund in den DPE-Messung korrigiert. Die dafür nötigen experimentell gemessenen 2D-Energiespektren sind exemplarisch für NiO(001) und  $h\nu = 22,7$  bzw.  $32,3$  eV in den Abb.5.26(a,b) bzw. (d,e) dargestellt. Zur Untergrundkorrektur wird der bei erhöhtem Photonenfluss bestimmte zufällige Untergrund (Abb.5.26(b,e)) nachträglich in der Messung bei niedrigerem Photonenfluss (Abb.5.26(a,d)) korrigiert. Dazu werden die bei unterschiedlichen Photonenflüssen gemessenen 2D-Energiespektren aus den Abb.5.26(a,b) bzw. (d,e) anhand der integrierten Gesamtzahl an Elektronenpaaren oberhalb der kinetischen Summenenergie eines Elektronenpaares  $E_{sum} = 19,0$  bzw.  $29,0$  eV aneinander angepasst (gepunktete Linie in den Abb.5.26). Im Anschluss ergibt sich aus der Differenz das Untergrund-korrigierte 2D-



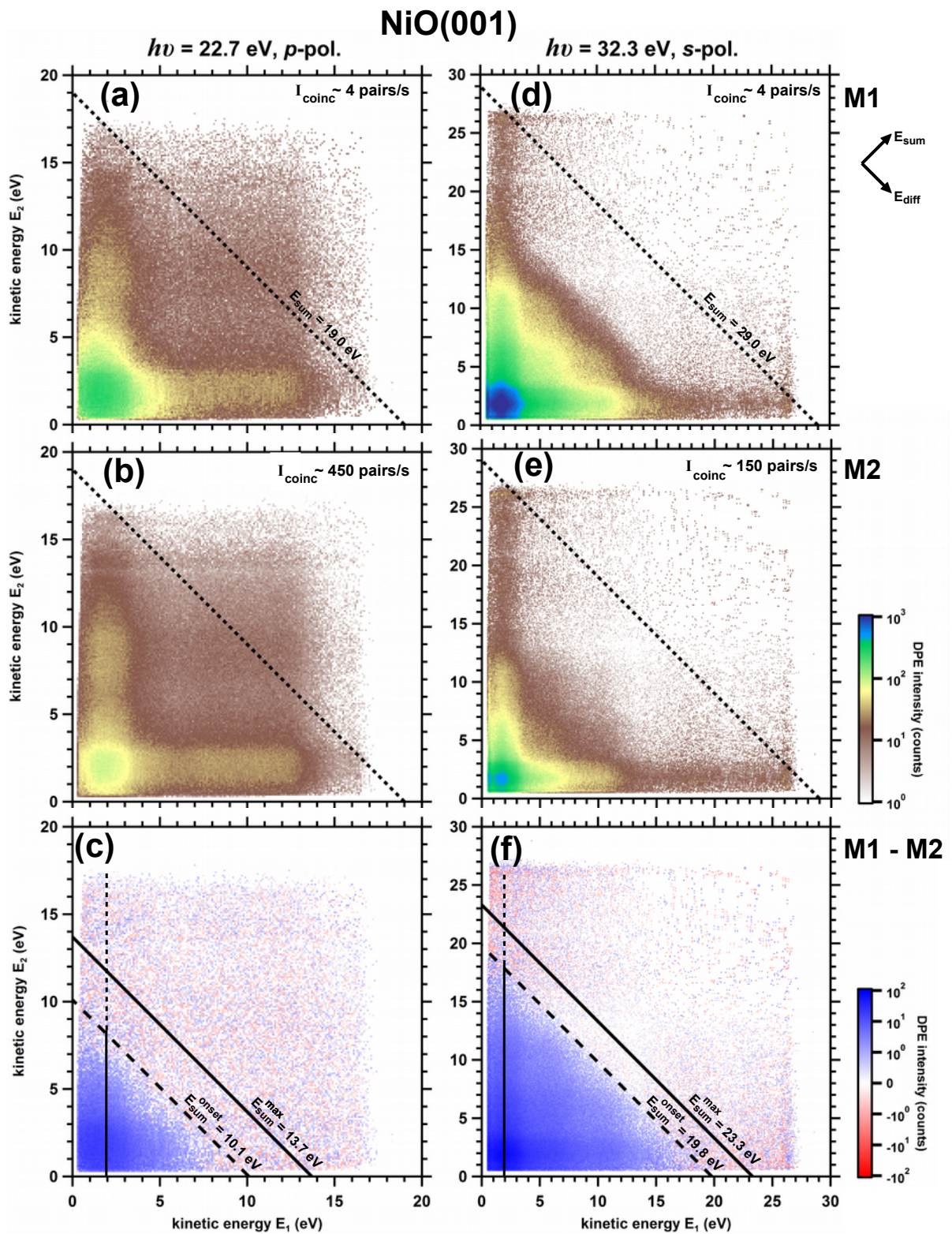


Abbildung 5.26: 2D-Energiespektrum von NiO(001) bei  $h\nu = 22,7 \text{ eV}$  (a-c) bzw.  $32,3 \text{ eV}$  (d-f). In (a,d) ist die unter niedrigem Photonenfluss und in (b,e) die unter hohem Photonenfluss gemessene DPE-Intensität als Funktion der kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen dargestellt. Das aus diesen Messungen resultierende Untergrund-korrigierte 2D-Energiespektrum ist in (c,f) abgebildet (Abs.5.2). Der Gesamtenergiebereich wurde entsprechend an die Photonenenergie  $h\nu$  angepasst.

Energiespektrum in den Abb.5.26(c,f).

Aufgrund der Energieerhaltung (Gl.5.14) können nur im Energiebereich unterhalb der maximalen Summenenergie  $E_{sum}^{max}$  echte Elektronenpaare auftreten (durchgezogene Linie in den Abb.5.26(c,f)). Für NiO(001) beträgt  $E_{sum}^{max} = 13,7$  bzw.  $23,3$  eV für  $h\nu = 22,7$  bzw.  $32,3$  eV und  $\Phi_{SPE} = 4,5$  eV [111, 294, 296–298]. Wie anhand der Abb.5.26(c,f) deutlich wird, setzt die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität erst unterhalb davon bei  $E_{sum}^{onset}$  ein (gestrichelte Linie in den Abb.5.26(c,f)) und steigt von da an mit sinkendem  $E_{sum}$  an. Dabei ist vor allem die logarithmische Skala für die DPE-Intensität in den Abb.5.26 zu beachten. Zusätzlich zum Ansteigen der DPE-Intensität entlang  $E_{sum}$  sind darüber hinaus vertikale und horizontale Linien erhöhter Intensität bei  $E_{1,2} = 2$  eV zu erkennen (schwarze Linien in den Abb.5.26(c,f)). Das es sich bei diesem Anteil um zufällige Elektronenpaare handelt, ist auszuschließen, da die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität dieser Beiträge nur unterhalb  $E_{sum}^{max}$  auftritt.

Bevor die weitere Analyse der 2D-Energiespektren hinsichtlich der Charakterisierung der Elektronenpaare in der Summenenergie  $E_{sum}$  und der Differenzenergie  $E_{diff}$  erfolgt, wird im nächsten Abs.5.4.1.1 der Einfluss durch Augerelektronen auf das 2D-Energiespektrum diskutiert. In der weiteren Analyse wird nur die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität verwendet.

#### 5.4.1.1 Beitrag durch Augerelektronen

Da der O  $2s$ -Zustand bei NiO(001) und CoO(001) mit einer Bindungsenergie  $E_B = 21$  eV [76, 299] vergleichbar mit dem Wert der Photonenenergie  $h\nu$  im Bereich von  $22,7$  bis  $32,3$  eV ist, wird in diesem Abschnitt der Beitrag von Elektronenpaaren bestehend aus einem Photoelektron und einem Augerelektron diskutiert. Für Ag(001) und Cu(111) ist eine ähnliche Analyse unnötig, da die Bindungsenergie des nächsten gebundenen Zustands unterhalb des Valenzbandes mit  $E_B = 56$  bzw.  $75$  eV (Ag  $4p$ -Elektronen [300] bzw. Cu  $3p$ -Elektronen [301]) deutlich größer als die maximal verwendete Photonenenergie  $h\nu = 32,3$  eV ist.

Das Energieschema von NiO ist anhand der Ref.[76, 249, 299, 302–306] gegeben. An diesem wird in Abb.5.27(a) die Erzeugung eines  $L_1VV$ -Augerelektrons infolge des Einfalls eines Photons mit der Energie  $h\nu = 32,3$  eV veranschaulicht. Das Valenzband von NiO beginnt bei  $1,5$  eV und endet bei  $9$  eV unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$ . Das Leitungsbandminimum hingegen liegt bei  $2,5$  eV oberhalb  $E_F$ . Beide Bänder bestehen jeweils aus Ni  $3d$ - und O  $2p$ -Zuständen sowie dem Beitrag aus Zhang-Rice-Dublett-Zuständen infolge der starken Kopplung zwischen O  $2p$ -Löchern und Ni  $3d$ -Elektronen [304, 306–308]. Da es sich darüber hinaus bei NiO um einen Ladungstransferisolator mit der Ladungstransferbandlücke  $\Delta = 4$  eV handelt [77, 78, 150, 306, 309], entspricht das Valenzbandmaximum O  $2p$ - und das Leitungsbandminimum Ni  $3d$ -Zuständen. Der nächste gebundene Zustand unterhalb des Valenzbandes ist der O  $2s$ -Zustand bei  $E_B = 21$  eV [76, 299].

Infolge der Anregung eines Photoelektrons (1) aus dem O  $2s$ -Zustand wird das erzeug-

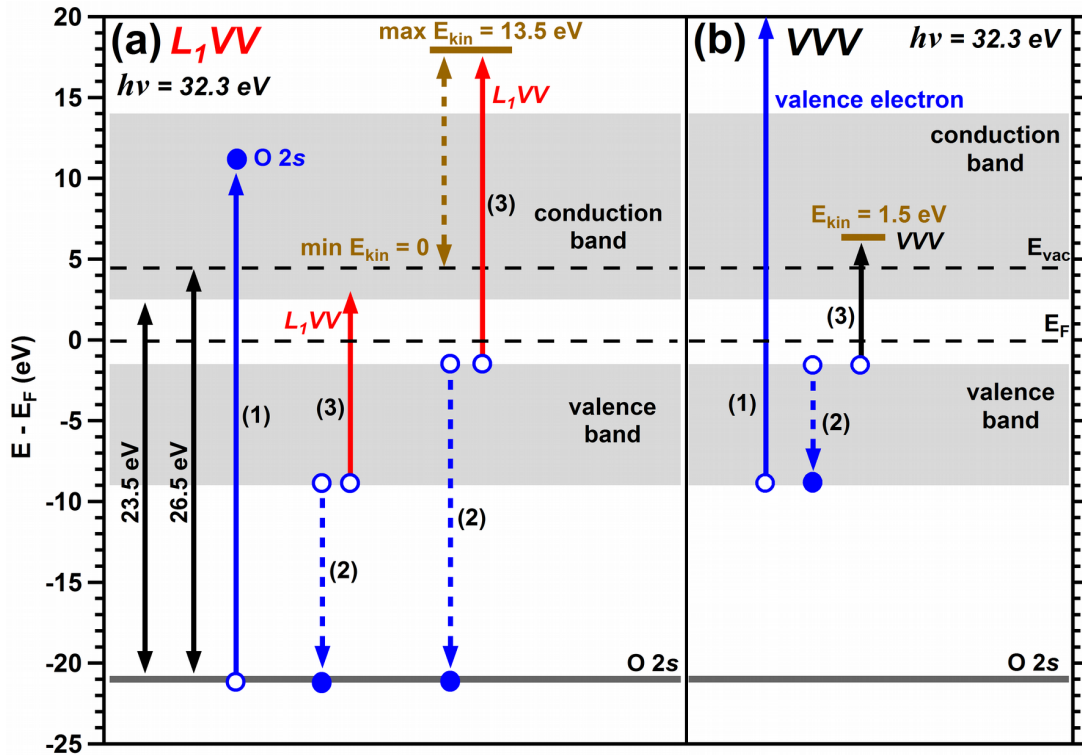


Abbildung 5.27: Energieschema von NiO anhand der Ref.[76, 249, 299, 302–306]. Infolge der Anregung eines Photoelektrons (1) mit  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  aus dem O  $2s$ -Zustand (a) bzw. Valenzband (b) wird das dabei entstehende Photoloch durch ein Valenzelektron (2) gefüllt und ein  $L_1VV$ - (a) bzw.  $VVV$ -Augerelektron erzeugt (3).

te Photoloch durch ein Valenzelektron (2) gefüllt und das  $L_1VV$ -Augerelektron (3) wird aus dem Valenzband angeregt [10]. Da sowohl das am Übergang vom Valenzband in den O  $2s$ -Zustand beteiligte Elektron (2) als auch das  $L_1VV$ -Augerelektron (3) vom Minimum bzw. Maximum des Valenzbandes stammen könnte, beträgt der gesamte Energiebereich des  $L_1VV$ -Augerelektrons in der kinetischen Energie 0 bis 13,5 eV (gestrichelter Doppelpfeil in Abb.5.27(a)). Die notwendige Energie zur Erzeugung eines Photolochs im O  $2s$ -Zustand beträgt 23,5 eV und entspricht der Summe aus der Bindungsenergie des O  $2s$ -Zustands und dem Abstand des Leitungsbandminimums zu  $E_F$ . Für die Emission dieses Photoelektrons ist eine Mindestenergie von 26,5 eV nötig, die der Summe aus der Bindungsenergie des O  $2s$ -Elektrons und der Austrittsarbeit  $\Phi_{SPE}$  entspricht.

Anhand des in Abb.5.27(a) abgeschätzten Energiebereichs der  $L_1VV$ -Augerelektronen in der kinetischen Energie ist der entsprechende Energiebereich der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare im 2D-Energiespektrum für NiO(001) vorgegeben. In Abb.5.28(a) entspricht das erste Elektron einem  $L_1VV$ -Augerelektron (rote Fläche) und das zweite Elektron einem O  $2s$ -Elektron (blaue Fläche). In der Überlagerung beider Prozesse kommt es zur Ausbildung der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare (grün schraffierte Fläche in Abb.5.28(a)). Prinzipiell kann die Übergangswahrscheinlichkeit eines Augerübergangs anhand der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem am Übergang ins Photoloch beteiligten Elektron (2) und dem Augerelektron (3) berechnet werden [10, 30, 31]. Da die dafür nötigen Ein-Teilchen-Wellenfunktionen aufgrund der Hybridisierung der Ni  $3d$ - mit den O  $2p$ -Zuständen und

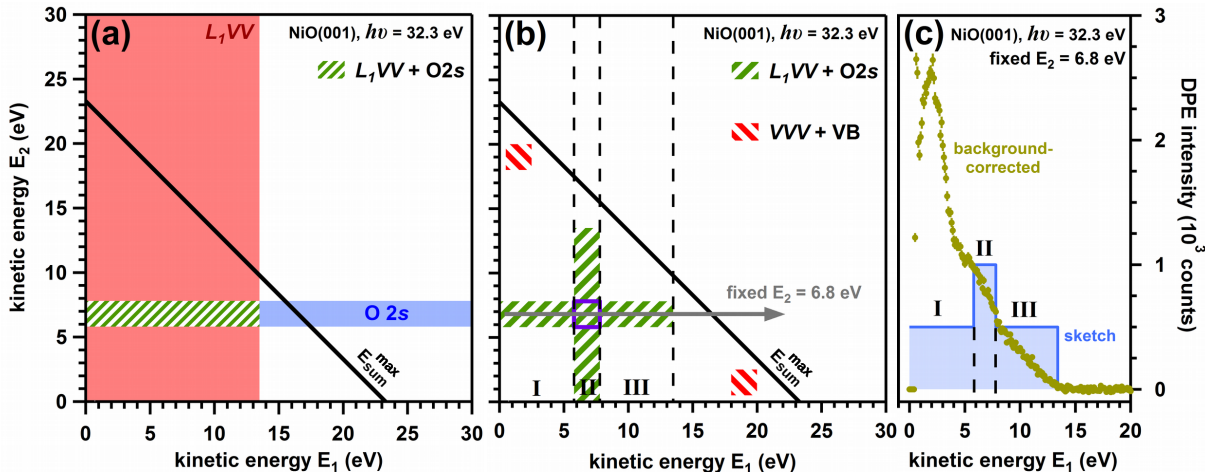


Abbildung 5.28: (a) Schema des 2D-Energiespektrums der  $L_1VV$ - $O 2s$ -Elektronenpaare von NiO(001) bei  $h\nu = 32,3$  eV, bei denen das erste Elektron dem  $L_1VV$ -Augerelektron und das zweite Elektron dem Photoelektron aus dem  $O 2s$ -Zustand entspricht (grün schraffierte Fläche). (b) wie (a) wobei zusätzlich der zu (a) entgegengesetzte Fall berücksichtigt wird (grün schraffierte Fläche). Der Energiebereich, in dem sich beide Anteile überlagern, ist markiert (lila Viereck). Zusätzlich dazu ist der Beitrag durch Elektronenpaare bestehend aus einem Valenzelektron und einem  $VVV$ -Augerelektronen angegeben (rot schraffierte Fläche). (c) In Abhängigkeit der kinetischen Energie des ersten Elektrons  $E_1$  dargestellte experimentelle DPE-Intensität der Elektronenpaare von NiO(001) (gelbe Punkte anhand 2D-Energiespektrum aus Abb.5.26(f)). Zusätzlich dazu ist der schematische Verlauf der DPE-Intensität der  $L_1VV$ - $O 2s$ -Elektronenpaare angegeben (blaue Kurve anhand (b)). In den Spektren ist jeweils die kinetische Energie des zweiten Elektrons  $E_2 = (6,8 \pm 1,0)$  eV ( $O 2s$ -Elektron) festgelegt (grauer Pfeil in (b)).

dem Beitrag der Zhang-Rice-Dublett-Zustände nicht bekannt sind [304, 306–308], ist eine Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit schwierig. Näherungsweise wird deshalb eine im relevanten Energiebereich homogen verteilte DPE-Intensität für die  $L_1VV$ - $O 2s$ -Elektronenpaare angenommen (grün schraffierte Fläche in Abb.5.28(a)).

Wird zusätzlich der zu Abb.5.28(a) symmetrische Anteil berücksichtigt, bei dem das erste Elektron einem  $O 2s$ -Elektron und das zweite Elektron einem  $L_1VV$ -Augerelektron entspricht, so tritt die DPE-Intensität innerhalb der in Abb.5.28(b) markierten Fläche auf (grün schraffierte Fläche in Abb.5.28(b)). Unter der Annahme einer homogen verteilten DPE-Intensität eines Anteils ergibt sich im Bereich der Überlagerung beider Anteile eine erhöhte DPE-Intensität um  $E_1 = 6,8$  eV (lila Viereck in Abb.5.28(b), II) im Vergleich zu den Bereichen unter- und oberhalb davon (I bzw. III). Der schematische Verlauf der DPE-Intensität in Abhängigkeit der kinetischen Energie  $E_1$  ist in Abb.5.28(c) dargestellt (blaue Kurve,  $E_2 = 6,8$  eV).

Zum Vergleich damit ist in Abb.5.28(c) zusätzlich die experimentelle DPE-Intensität für NiO(001) bei  $h\nu = 32,3$  eV in Abhängigkeit von  $E_1$  abgebildet (gelbe Punkte). Die kinetische Energie des zweiten Elektrons wurde entsprechend  $E_2 = (6,8 \pm 1)$  eV festgelegt. Oberhalb  $E_1 = 13,5$  eV verschwindet die DPE-Intensität und steigt unterhalb davon etwa linear bis  $E_1 = 4$  eV an. Für  $E_1 < 4$  eV tritt ein Maximum bei  $E_1 = 2$  eV auf. Der expe-

rimentelle Verlauf entspricht demnach nicht dem erwarteten Verhalten (blaue Kurve in Abb.5.28(c)) mit einer erhöhten DPE-Intensität im Bereich II relativ zu den Bereichen I und III.

Einerseits wird die Analyse möglicher  $L_1VV-O2s$ -Elektronenpaare experimentell durch die Überlagerung der DPE-Intensität dieser Prozesse mit denen der restlichen DPE-Übergänge erschwert. Darüber hinaus ergibt sich der schematische Verlauf andererseits nur aus der Annahme, dass die DPE-Intensität der beiden symmetrischen Beiträge der  $L_1VV-O2s$ -Elektronenpaare homogen verteilt ist, was nicht zwingend der Fall sein muss. Insgesamt ist der Vergleich in Abb.5.28(c) nur ein Hinweis, dass der Beitrag durch  $L_1VV-O2s$ -Elektronenpaare vernachlässigbar ist. Dieses Ergebnis ist jedoch in Übereinstimmung zu früheren (e,2e)-Untersuchungen an NiO(001) aus Ref.[231].

Zusätzlich zum  $L_1VV$ -Augerübergang ist ein weiterer in Abb.5.27(b) dargestellter Augerübergang möglich, an dem nur Valenzbandelektronen beteiligt sind (Super-Coster-Kronig-Zerfall [310, 311]). Als Folge ergibt sich ein niederenergetisches  $VVV$ -Augerelektron mit einer kinetischen Energie von  $\approx 1,5$  eV. Dieser Wert stimmt mit dem des horizontalen bzw. vertikalen Beitrags zur DPE-Intensität in den Abb.5.26(c,f) überein ( $E_{1,2} = 2$  eV). Experimentell ist jedoch anhand Abb.5.26(c,f) die kinetische Energie des zweiten Elektrons nahezu beliebig (im Rahmen der Energieerhaltung anhand der maximalen Summenenergie  $E_{sum}^{max}$ ). Im Gegensatz dazu beträgt die kinetische Energie des Photoelektrons im Fall der Anregung mit  $h\nu = 32,3$  eV aus dem Valenzbandminimum  $\approx 19$  eV. Somit kann ein Elektronenpaar aus einem  $VVV$ -Augerelektron und dem Valenzbandelektron nur in einem sehr eingeschränkten Energiebereich zur DPE-Intensität im 2D-Energiespektrum beitragen (rot schraffierte Flächen in Abb.5.28(b)) und stellt damit nicht die Ursache für die horizontalen bzw. vertikalen Beitrag im 2D-Energiespektrum dar (schwarze Linien in den Abb.5.26(c,f)). Darüber hinaus wird experimentell anhand der 2D-Energiespektren in Abb.5.26(c,f) keine erhöhte DPE-Intensität in dem erwarteten Energiebereich beobachtet (rot schraffierte Flächen in Abb.5.28(b)), sodass ein Beitrag durch  $VVV$ -Augerelektronen und dem zugehörigen Valenzbandelektron ausgeschlossen wird.

**Zusammenfassung:** Prinzipiell ist aufgrund des schwach gebundenen  $O2s$ -Zustands die Anregung von  $L_1VV$ -Augerelektronen sowie darüber hinaus die Emission von  $VVV$ -Augerelektronen möglich. Anhand des 2D-Energiespektrums von NiO(001) bei  $h\nu = 32,3$  eV kann ein wesentlicher Beitrag von Elektronenpaaren bestehend aus  $L_1VV$ -Augerelektronen und  $O2s$ -Elektronen im Rahmen eines einfachen Modells ausgeschlossen werden. Des Weiteren ist der Anteil durch ein  $VVV$ -Augerelektron und das dazugehörige Photoelektron im 2D-Energiespektrum nicht sichtbar. Insgesamt ist somit ein signifikanter Beitrag möglicher Augerübergänge zur DPE-Intensität für NiO(001) auszuschließen.

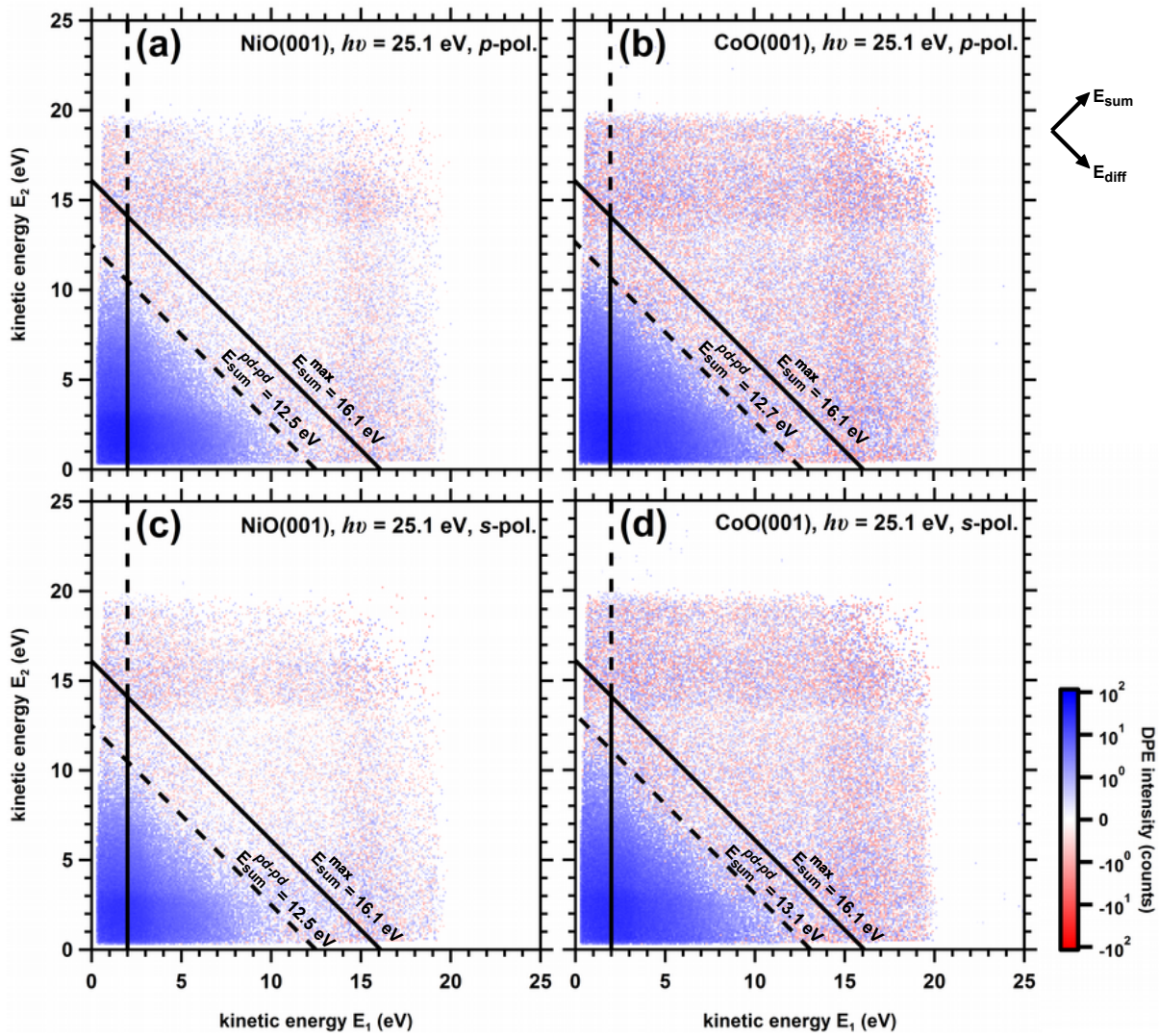


Abbildung 5.29: 2D-Energiespektren von NiO(001) (a,c) und CoO(001) (b,d) gemessen mit  $h\nu = 25,1$  eV und  $p$ - (a,b) bzw.  $s$ -polarisiertem Licht (c,d).

#### 5.4.1.2 Klassifizierung bzgl. der Summenenergie

Im folgenden Abs.5.4.1.2 erfolgt die photonenergieabhängige Charakterisierung der Elektronenpaare für NiO(001) und CoO(001) hinsichtlich der Gesamtenergie  $E_{sum}$ . Zu Beginn des Abs.5.4.1 wurde anhand der Abb.5.26(c,f) das 2D-Energiespektrum für NiO(001) gemessen bei  $h\nu = 22,7$  und  $32,3$  eV diskutiert.

Zum Vergleich damit sind in Abb.5.29 die mit  $h\nu = 25,1$  eV gemessenen 2D-Energiespektren für NiO(001) (a,c) und CoO(001) (b,d) dargestellt. Zur Anregung wurde  $p$ - (a,b) bzw.  $s$ -polarisiertes Licht (c,d) verwendet. Materialunabhängig setzt die DPE-Intensität erst unterhalb der maximalen Summenenergie  $E_{sum}^{max}$  (gestrichelte Linie in den Abb.5.29) bei  $E_{sum}^{onset}$  (durchgezogene Linie) ein und steigt von da an mit sinkendem  $E_{sum}$  an. Darüber hinaus sind vertikale und horizontale Linien erhöhter Intensität bei  $E_{1,2} = 2$  eV zu erkennen (schwarze Linien in den Abb.5.29).

Zur Quantifizierung des DPE-Anstiegs bei  $E_{sum}^{onset}$  sind in den Abb.5.30 die Summenenergiespektren für NiO(001) (a-c) und CoO(001) (d) für die Photonenergien  $h\nu = 22,7$  eV

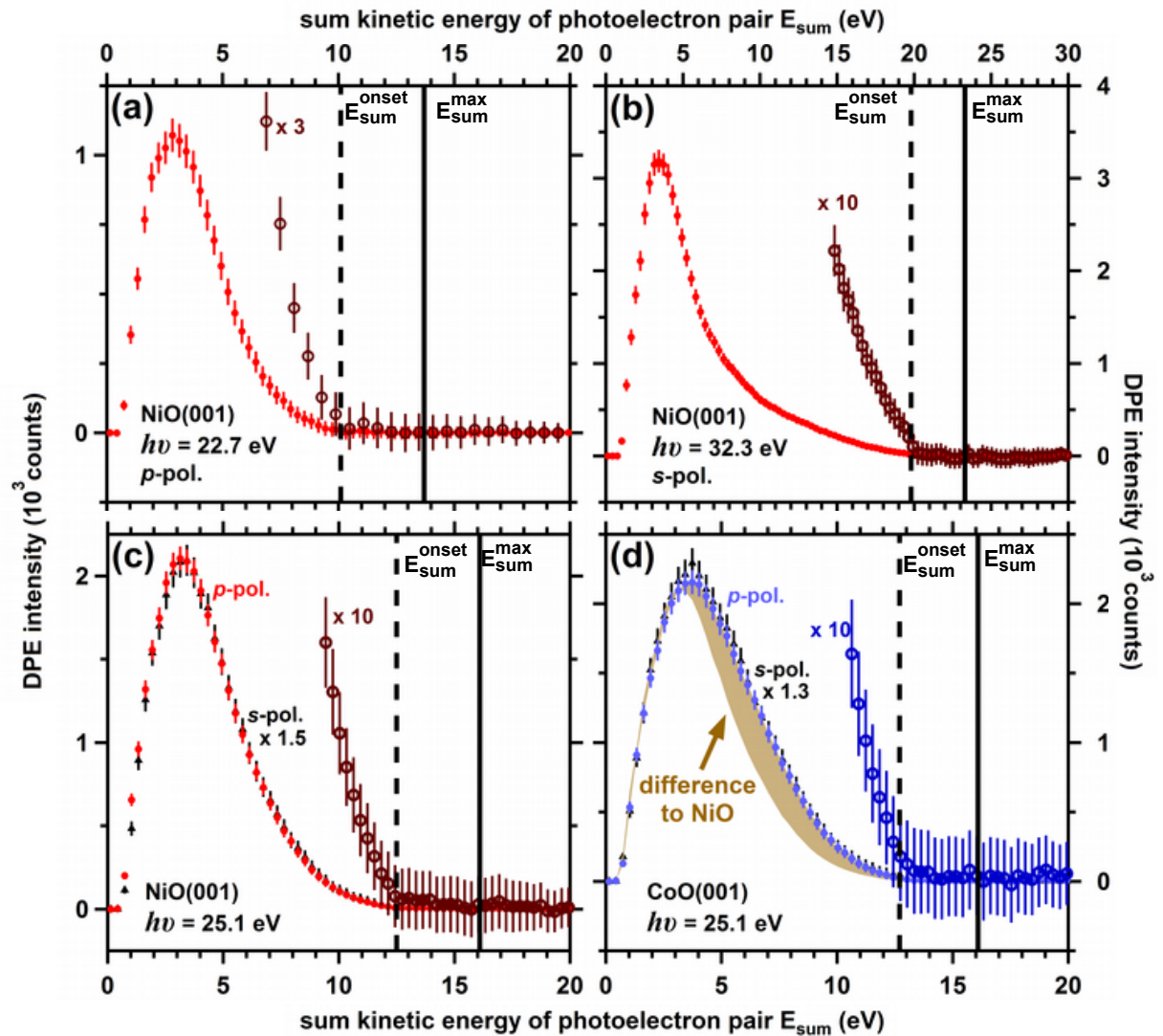


Abbildung 5.30: Summenenergiespektren von NiO(001) (a-c) und CoO(001) (d) gemessen mit  $h\nu = 22,7$  eV (a),  $25,1$  eV (c,d) und  $32,3$  eV (b). Die Spektren wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert. Der Integrationsbereich beträgt jeweils  $E_{diff} = \pm 20$  eV.

(a),  $25,1$  eV (c,d) und  $32,3$  eV (b) dargestellt. Zum Vergleich der Energie der Elektronenpaare in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  wird die Bindungsenergie des Elektronenpaares  $E_{B,sum}$  bezogen auf  $E_{sum}^{max}$  verwendet (Gl.2.15 in Abs.2.3). Dazu wird für die Austrittsarbeit des Elektronpaares  $\Phi_{DPE} = 2\Phi_{SPE}$  mit  $\Phi_{SPE} = 4,5$  eV [111, 294, 295] als Austrittsarbeit von NiO(001) und CoO(001) angenommen.

Material- und photonenergieunabhängig steigt die DPE-Intensität mit sinkendem  $E_{sum}$  erst unterhalb  $E_{sum}^{onset}$  an. Oberhalb davon ist die integrierte DPE-Intensität innerhalb  $E_{sum}^{onset}$  und  $E_{sum}^{max}$  jeweils kleiner als 0,5% der integrierten Gesamtintensität. Darüber hinaus ist zusätzlich zum DPE-Anstieg bei  $E_{sum}^{onset}$  keine weitere Stufe in den Summenenergiespektren zu erkennen. Das Maximum bei  $E_{sum} = 3,5$  eV resultiert aus der Überlagerung der horizontalen und vertikalen Beiträge bei  $E_{1,2} = 2$  eV (schwarze Linien in den Abb.5.29). Anhand der Summenenergiespektren aus Abb.5.30(c,d) beträgt der Unterschied zwischen

Material	$h\nu \pm 0,1$		$E_{sum}^{max} \pm 0,5$	$E_{sum}^{onset} \pm 0,5$	$E_{B,sum}^{onset} \pm 1,0$
NiO(001)	22,7	<i>p</i> -pol.	13,7	10,1	3,6
NiO(001)	25,1	<i>p</i> -pol.	16,1	12,5	3,6
NiO(001)	25,1	<i>s</i> -pol.	16,1	12,5	3,6
NiO(001)	27,5	<i>p</i> -pol.	18,5	15,3	3,2
NiO(001)	32,3	<i>s</i> -pol.	23,3	19,8	3,5
CoO(001)	25,1	<i>p</i> -pol.	16,1	12,7	3,4
CoO(001)	25,1	<i>s</i> -pol.	16,1	13,1	3,0

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der relevanten kinetischen Gesamtenergien  $E_{sum}$  bzw. Bindungsenergien der Elektronenpaare  $E_{B,sum}$  für NiO(001) und CoO(001) anhand der Ergebnisse aus den Abb.5.30. Für die Austrittsarbeit des Elektronenpaares wird  $\Phi_{DPE} = 2\Phi_{SPE}$  mit  $\Phi_{SPE} = (4,5 \pm 0,2)$  eV für NiO(001) und CoO(001) [111, 294, 295] angenommen. Alle Energien sind in eV angegeben.

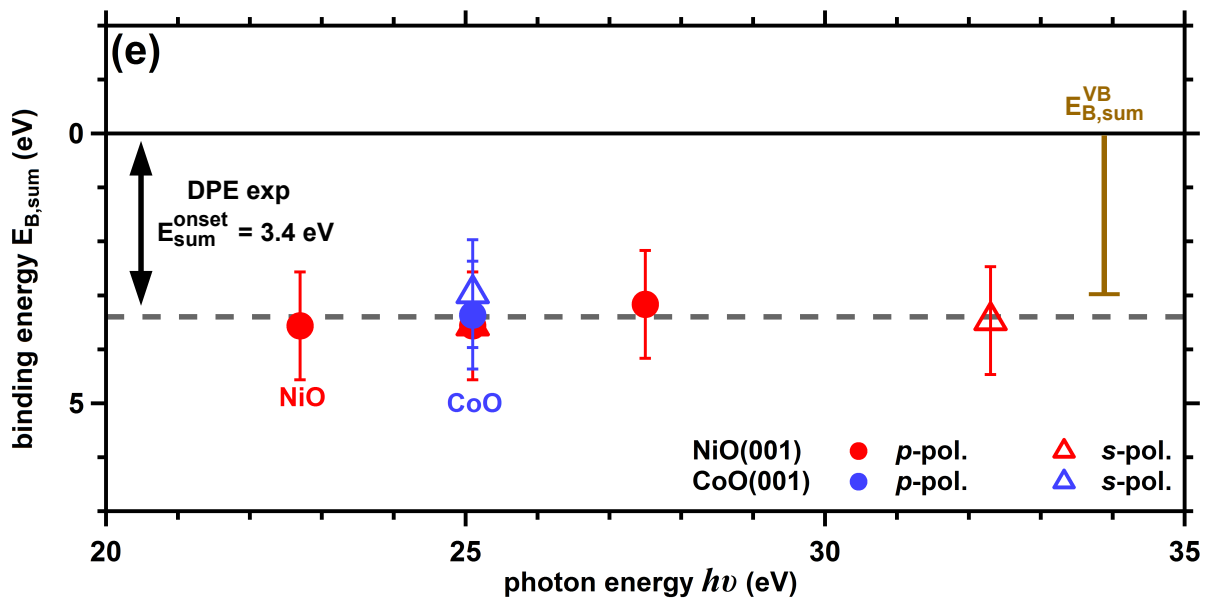


Abbildung 5.31: Energetische Position des experimentellen Anstiegs in der DPE-Intensität bei  $E_{B,sum}^{onset}$  in Abhängigkeit der Photonenenergie  $h\nu$  für NiO(001) (rot) und CoO(001) (blau). Der experimentelle Mittelwert  $E_{sum}^{onset}$  beträgt 3,4 eV (gestrichelte Linie). Zum Vergleich ist die minimale Bindungsenergie eines Elektronenpaares bestehend aus zwei vom Valenzbandmaximum emittierter Elektronen  $E_{B,sum}^{VB}$  angegeben [249, 312].

*p*- und *s*-polarisiertem Licht materialunabhängig weniger als 1% der integrierten Gesamtintensität. Somit wird experimentell keine Abhängigkeit von der Lichtpolarisation festgestellt. Im Vergleich der beiden Oxide untereinander weist NiO(001) zwischen  $E_{sum} = 4$  eV bis  $E_{sum}^{onset}$  eine niedrige DPE-Intensität als CoO(001) auf. Der Unterschied entspricht etwa 4% der integrierten Gesamtintensität (gelbe Fläche in Abb.5.30(d)).

Die absolute Position von  $E_{sum}^{onset}$  wird direkt anhand der Abb.5.30 abgelesen und ist in Tab.5.3 angegeben. In Abb.5.31 ist die entsprechende Bindungsenergie  $E_{B,sum}^{onset}$  der Elektronenpaare als Funktion der Photonenenergie  $h\nu$  für NiO(001) (rot) und CoO (blau) dargestellt. Material- und photonenergieabhängig ist kein Unterschied in  $E_{B,sum}^{onset}$  erkennbar und der gemittelte Wert für  $E_{B,sum}^{onset}$  beträgt 3,4 eV. Nachfolgend wird der Ursprung von



$E_{B,sum}^{onset}$  diskutiert.

**Minimale Bindungsenergie eines Elektronenpaares:** Wird die minimale Bindungsenergie eines Elektronenpaares  $E_{B,sum}^{VB}$  als Summe der minimalen Bindungsenergien der einzelnen Elektronen  $E_B^{VB}$  angenommen, so ergibt sich für NiO(001) und CoO(001) der Wert  $E_{B,sum}^{VB} = 2 E_B^{VB} = 3 \text{ eV}$  (Valenzbandmaximum bei  $E_B^{VB} = 1,5 \text{ eV}$  [249, 312]). Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit von  $\pm 1,0 \text{ eV}$  stimmt der theoretische Wert  $E_{B,sum}^{VB}$  mit dem Experiment überein. Dabei ist die Unterscheidung in  $d-d$ -,  $p-p$ - und  $d-p$ -Elektronenpaare aufgrund der Hybridisierung der  $3d$ -Zustände der Übergangsmetalle mit den  $O 2p$ -Zuständen [304, 306–308] nicht möglich.

In der Einzelphotoemission existiert für NiO ein Energieunterschied zwischen dem Endzustand mit einem Loch am Ni  $3d$ -Atom zu dem Endzustand mit einem Loch am O  $2p$ -Atom [21, 78, 302]. Analog dazu tritt in der DPE ein Energieunterschied zwischen dem Endzustand mit zwei an einem Atom lokalisierten Löchern und dem Endzustand mit zwei an verschiedenen Atomen lokalisierten Löchern auf, wie beispielsweise für Ag mithilfe der Augerelektronenspektroskopie gezeigt [270]. Da experimentell keine Zuordnung zum Endzustand in der DPE möglich ist, erfolgt nachfolgend ein Vergleich der experimentellen Summenenergiespektren für NiO(001) und CoO(001) aus Abb.5.30 mit den Resultaten der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  eines korrelierten Elektronensystems.

**Cini-Sawatzky-Theorie:** Die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  wird ähnlich wie in Abs.5.3.1 für Ag(001) und Cu(111) anhand der Cini-Sawatzky-Theorie (CS-Theorie) [24, 313, 314] berechnet. In der Berechnung von  $D_{pair}$  muss dabei im Fall von NiO bzw. CoO die Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt werden [28, 32]. Als Maß für die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird wie in Abs.5.1.2 diskutiert die Coulomb-Wechselwirkung  $U$  zwischen den  $d$ -Elektronen verwendet. Unter Berücksichtigung von  $U$  ergibt sich die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  gemäß Ref.[28, 32] aus der jeweiligen Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S$ . Dafür werden einerseits wie in Ref.[32] am Beispiel eines nur teilgefüllten Bandes diskutiert die Beiträge der unbesetzten und besetzten Anteile in  $D_S$  zur Zwei-Teilchen-Zustandsdichte getrennt voneinander betrachtet. Andererseits wird innerhalb dieses Modells der unterschiedliche Beitrag verschiedener Bänder in  $D_S$  zur Zwei-Teilchen-Zustandsdichte nicht berücksichtigt [32].

Als Grundlage der Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S$  kann für NiO und CoO kein Röntgenphotoelektronenspektrum (XPS-Spektrum) verwendet werden [24], da es aufgrund unterschiedlicher Ein-Loch-Endzustände infolge der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zur Ausbildung von Satelliten im XPS-Spektrum kommt [76, 77, 312, 315, 316]. Als Näherung dient deshalb die mittels Lokaler Dichtenäherung (LDA+ $U$ ) berechnete Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S$  für NiO bzw. CoO aus den Ref.[262, 305]. Im Vorfeld der LDA+ $U$ -Berechnungen wurde in den Ref.[262, 305] die Coulomb-Wechselwirkung  $U = 6,2$  bzw.  $5,4 \text{ eV}$  für NiO mittels Dichtefunktionaltheorie [305] bzw. für CoO empirisch anhand experimenteller Ergebnisse [262] bestimmt.

In den Abb.5.32(a,c) ist die mit LDA+ $U$  berechnete Ein-Teilchen-Zustandsdichte  $D_S$  für

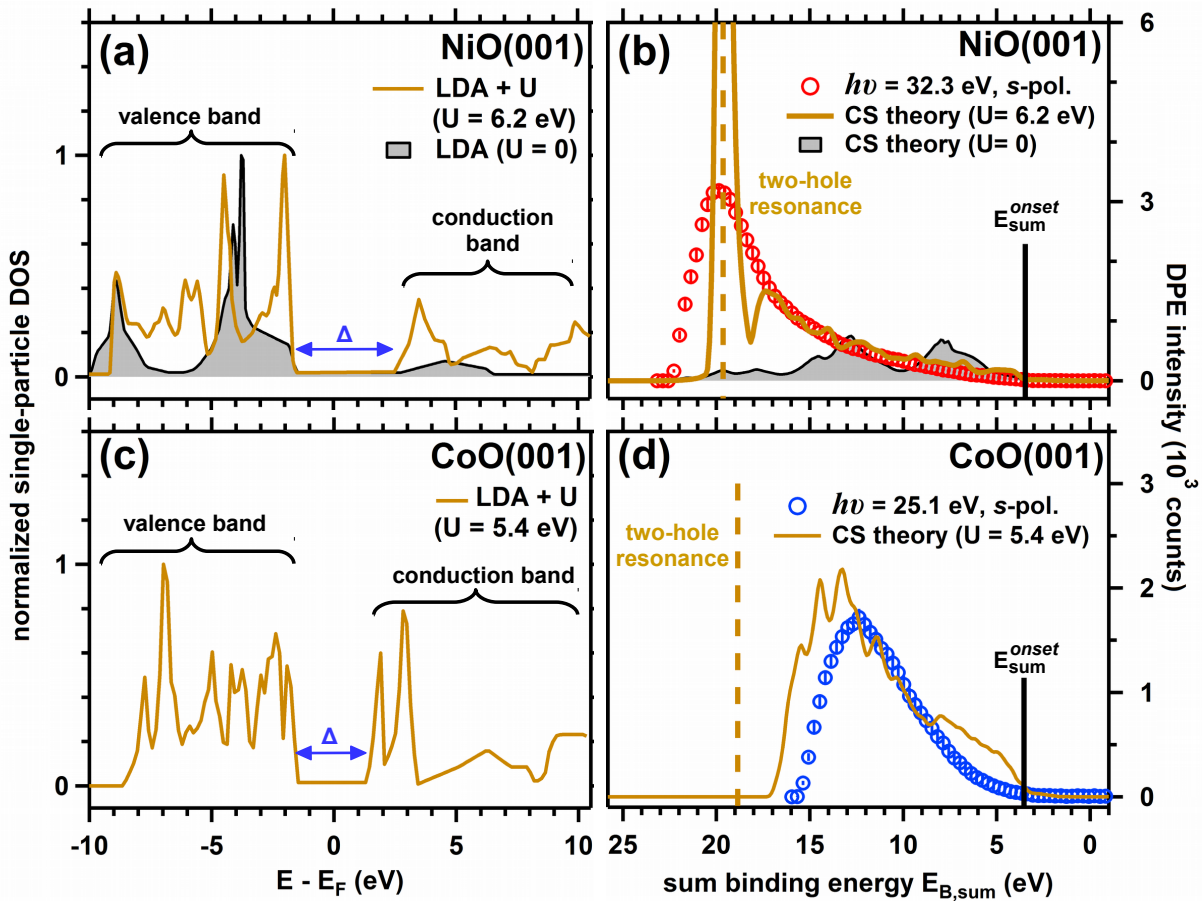


Abbildung 5.32: (a) Ein-Elektronen-Zustandsdichte für NiO anhand LDA+ $U$  (gelbe Kurve) und LDA (schwarze Kurve) aus Ref.[305]. (b) Vergleich der Summenenergiespektren für NiO(001) mit dem Resultat der berechneten Zwei-Teilchen-Zustandsdichten (CS-Theorie [28, 32]) anhand der Ein-Elektronen-Zustandsdichten aus (a) für  $U \neq 0$ . Die energetische Lage des Zwei-Loch-Resonanz-Zustands ist gekennzeichnet (gestrichelte Linie). (c,d) wie (a,b) für CoO(001) anhand Ref.[262].

NiO (a) [305] und CoO (b) [262] dargestellt. Zur Festlegung der absoluten Bindungsenergieskala  $E_B = E_F - E$  wurde  $D_S$  anhand der XPS-Spektren [76, 312, 317] jeweils um 1,5 eV zu höheren  $E_B$  verschoben. Das Ergebnis der anschließend berechneten Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  ist in den Abb.5.32(b,d) für NiO bzw. CoO dargestellt (gelbe Kurve). Als Stärke der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  werden die für die LDA+ $U$ -Ergebnisse verwendeten Werte  $U = 6,2$  bzw.  $5,4$  eV für NiO [305] bzw. CoO [262] angenommen. Zwischen  $E_{B,sum} = 0$  bis  $3,5$  eV verschwindet die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte. Erst oberhalb  $3,5$  eV steigt  $D_{pair}$  mit steigendem  $E_{B,sum}$  an und weist ein Maximum bei  $E_{B,sum} = 20$  bzw.  $13$  eV für NiO bzw. CoO auf (Abb.5.32(b,d)).

Um nachfolgend den Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung  $U$  auf die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  zu diskutieren, wird  $D_{pair}$  von NiO für  $U = 0$  analog wie für  $U \neq 0$  anhand der CS-Theorie aus den Ref.[28, 32] berechnet (schwarze Kurve in Abb.5.32(b)). Als Ein-Teilchen-Zustandsdichte dient das Ergebnis der LDA aus Ref.[305], welches anhand der XPS-Spektren [76, 312, 317] um  $3$  eV zu höheren  $E_B$  verschoben wird (schwarze Kurve in Abb.5.32(a)). Für  $U = 0$  weist  $D_{pair}$  zwei Maxima bei  $E_{B,sum} = 8$  und  $13$  eV

auf. Als Resultat wird im direkten Vergleich von  $U = 0$  mit  $U \neq 0$  deutlich, dass mit steigender Coulomb-Wechselwirkung die Verschiebung des Schwerpunkts der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte zu höheren  $E_{B,sum}$  erfolgt, was qualitativ mit theoretischen Ergebnissen übereinstimmt [36].

Im Fall hoher Coulomb-Wechselwirkung ( $U \gtrsim W$  mit  $W$  als Ein-Teilchen-Bandbreite) bildet sich ein atom-ähnlicher Zustand [28, 313, 314, 318], welcher aus zwei an einem Atom lokalisierten Löchern besteht. Nachfolgend wird dieser Zustand als Zwei-Loch-Resonanz-Zustand bezeichnet [28]. Die energetische Position relativ zum Anteil der restlichen Zwei-Teilchen-Zustandsdichte ist um die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung  $\approx U$  zu höheren  $E_{B,sum}$  verschoben [318]. Dieser Zustand ist damit stark gebunden, da für  $U \gg W$  der Zerfall in zwei an verschiedenen Atomen lokalisierten Löchern aufgrund der Energieerhaltung verboten ist [318]. Im Rahmen der vereinfachten Beschreibung anhand der CS-Theorie wird der Beitrag zur DPE-Intensität direkt unterhalb  $E_{B,sum}^{onset}$  dem Endzustand mit zwei an verschiedenen Atomen lokalisierten Löchern zugeordnet.

Zum Vergleich mit der CS-Theorie für  $U \neq 0$  (gelbe Kurve) sind in den Abb.5.32(b,d) die Summenenergiespektren für NiO(001) ( $h\nu = 32,3$  eV) und CoO(001) ( $h\nu = 25,1$  eV) dargestellt. Die Zwei-Teilchen-Zustandsdichte  $D_{pair}$  wurde jeweils entsprechend der experimentellen DPE-Intensität bei  $E_{B,sum} = 12$  eV skaliert. Für NiO(001) und CoO(001) ist die Position der minimalen Bindungsenergie  $E_{B,sum} = 3,5$  eV anhand  $D_{pair}$  vergleichbar mit dem experimentellen Wert  $E_{B,sum}^{onset} = 3,4$  eV. Darüber hinaus ist das Ansteigen der DPE-Intensität mit steigendem  $E_{B,sum}$  anhand  $D_{pair}$  beschreibbar. Für CoO(001) stimmen dabei im gesamten Energiebereich von  $E_{B,sum}$  die Absolutwerte der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte mit denen der DPE-Intensität quantitativ überein (innerhalb des Faktors 2). Im Gegensatz dazu ist für NiO(001) zwischen  $D_{pair}$  und DPE-Intensität eine Abweichung um den Faktor 14 zu erkennen (bei  $E_{B,sum} = 20$  eV ohne Berücksichtigung des Zwei-Loch-Resonanz-Zustands).

**Zusammenfassung:** Für NiO(001) und CoO(001) verschwindet die DPE-Intensität photonenergieunabhängig unterhalb  $E_{B,sum}^{onset} = 3,4$  eV. Oberhalb davon steigt die DPE-Intensität mit steigendem  $E_{B,sum}$  an. Der Anstieg bei  $E_{B,sum}^{onset} = 3,4$  eV kann anhand der Summe der Bindungsenergien zweier vom Valenzbandmaximum stammender Elektronen erklärt werden.

Zur Interpretation der experimentellen Summenenergiespektren wurde auf der Grundlage der CS-Theorie die jeweilige Zwei-Teilchen-Zustandsdichte aus den Ergebnissen der mittels LDA+ $U$  bestimmten Ein-Teilchen-Zustandsdichte für NiO und CoO berechnet. Damit ist die Erhöhung der DPE-Intensität mit steigendem  $E_{B,sum}$  oberhalb  $E_{B,sum}^{onset} = 3,4$  eV erklärbar. Da darüber hinaus der Endzustand bestehend aus zwei an einem Atom lokalisierten Löchern mit steigender Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu höheren  $E_{B,sum}$  verschiebt, resultieren die Elektronenpaare direkt bei  $E_{B,sum}^{onset}$  im Rahmen der CS-Theorie aus zwei von verschiedenen Atomen angeregter Elektronen.

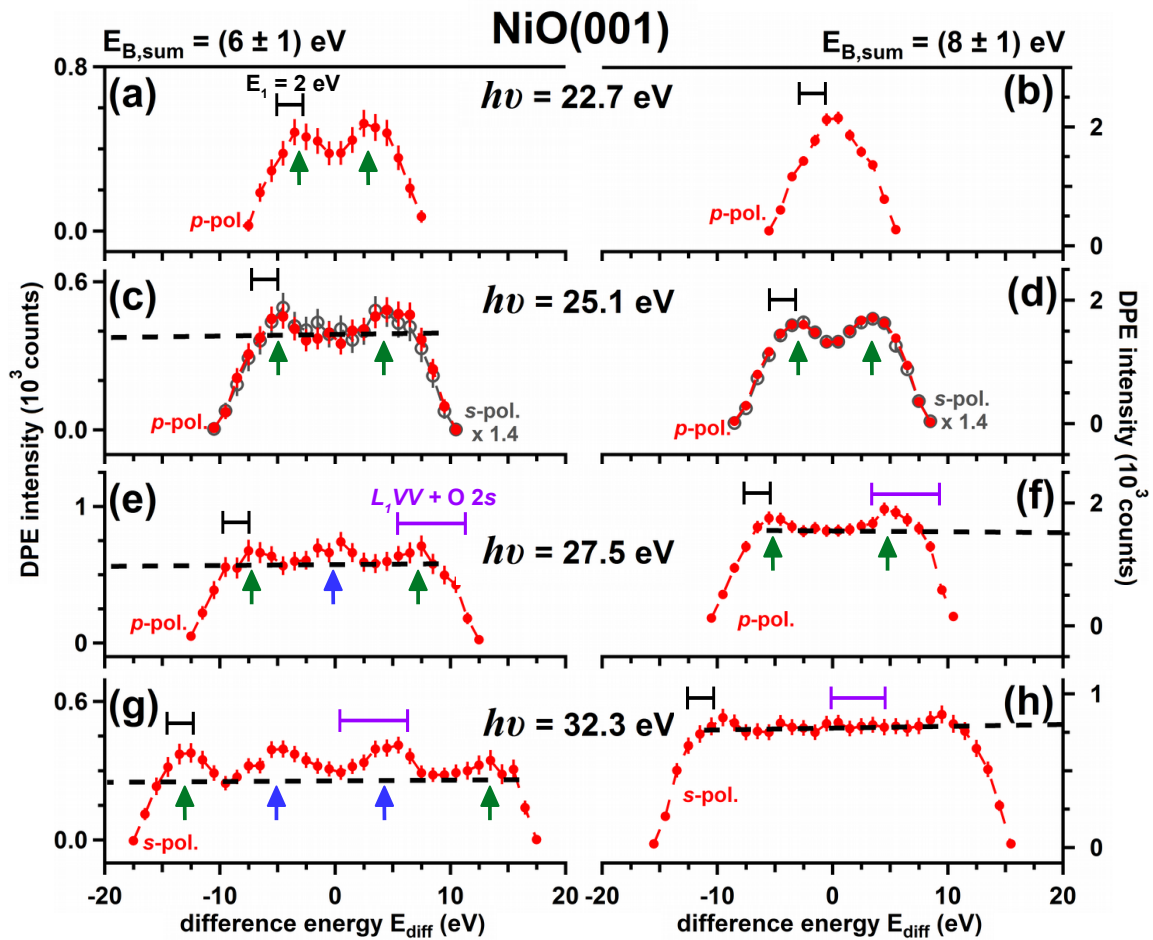


Abbildung 5.33: Differenzenergiespektren von NiO(001) für  $E_{B,sum} = 6$  und  $8$  eV. Der Energiebereich der horizontalen bzw. vertikalen Intensitätsbeiträge im 2D-Energiespektrum (schwarze Balken, nur für  $E_{diff} < 0$ ) und der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare (lila Balken, nur für  $E_{diff} > 0$ ) sowie die von einer homogenen Intensitätsverteilung entlang  $E_{diff}$  abweichenden Beiträge (Pfeile) sind markiert.

### 5.4.1.3 Klassifizierung bzgl. der Differenzenergie

Um Aufschluss darüber zu erhalten, wie die Gesamtenergie  $E_{sum}$  des Elektronenpaares auf die einzelnen beiden Elektronen aufgeteilt wird, wird nachfolgend die DPE-Intensität in Abhängigkeit der Differenzenergie  $E_{diff}$  der kinetischen Energien  $E_{1,2}$  der einzelnen Elektronen analysiert [18, 35, 54, 272]. Die Richtung von  $E_{diff}$  ist senkrecht zu der von  $E_{sum}$  und entspricht einer Diagonalen entlang  $E_1 = -E_2$  (Abb.5.26 bzw. 5.29). Die Differenzenergiespektren sind für NiO(001) in den Abb.5.33 und 5.34 für die Elektronenpaare mit der Gesamtenergie  $E_{B,sum} = 6, 8, 11$  und  $14$  eV dargestellt. Mit Ausnahme der markierten Energiebereiche (Pfeile in Abb.5.33 bzw. 5.34) weist die DPE-Intensität für NiO(001) unabhängig von der Photonenenergie und der Wahl der Bindungsenergie der Elektronenpaare  $E_{B,sum}$  eine homogene Verteilung der Elektronenpaare entlang  $E_{diff}$  auf (gestrichelte Linie in den Abb.5.33(c-f,h) und 5.34(c,e,f)). Die zusätzlich zur homogenen Intensitätsverteilung auftretenden Beiträge lassen sich in zwei Anteile unterscheiden. Der erste Anteil tritt für die verschiedenen  $E_{B,sum}$  photonenenergieunabhängig jeweils

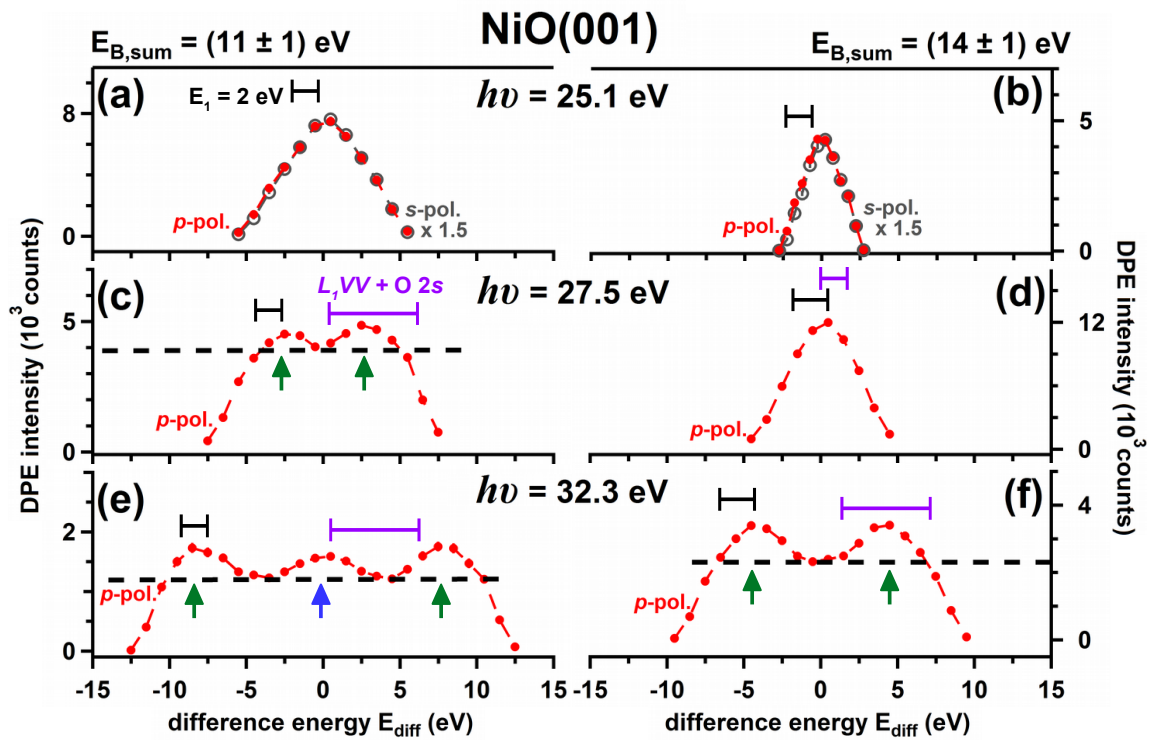


Abbildung 5.34: Differenzenergiespektren von NiO(001) für  $E_{B,sum} = 11$  und  $14$  eV. Der Energiebereich der horizontalen bzw. vertikalen Intensitätsbeiträge im 2D-Energiespektrum (schwarze Balken, nur für  $E_{diff} < 0$ ) und der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare (lila Balken, nur für  $E_{diff} > 0$ ) sowie die von einer homogenen Intensitätsverteilung entlang  $E_{diff}$  abweichenden Beiträge (Pfeile) sind markiert.

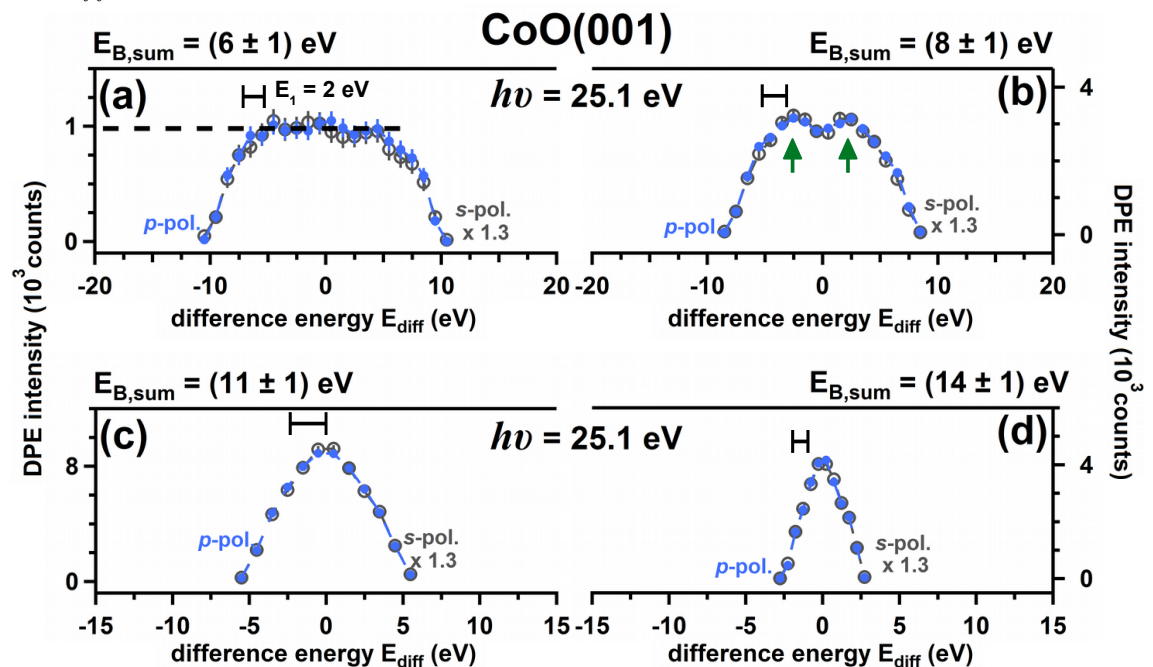


Abbildung 5.35: Differenzenergiespektren von CoO(001) für  $E_{B,sum} = 6, 8, 11$  und  $14$  eV. Der Energiebereich der horizontalen bzw. vertikalen Intensitätsbeiträge im 2D-Energiespektrum (schwarze Balken, nur für  $E_{diff} < 0$ ) sowie die von einer homogenen Intensitätsverteilung entlang  $E_{diff}$  abweichenden Beiträge (Pfeile) sind markiert.

5 eV unterhalb der maximal Differenzenergie auf (grüne Pfeile in den Abb.5.33 und 5.34). Da die energetische Position mit dem anhand der horizontalen und vertikalen Beiträge um  $E_{1,2} = 2 \text{ eV}$  erwarteten Energiebereich in  $E_{diff}$  übereinstimmt (schwarze Balken in den Abb.5.33 und 5.34), wird der erste Anteil damit auf die Beiträge um  $E_{1,2} = 2 \text{ eV}$  zurückgeführt.

Der zweite Anteil ist jeweils nur oberhalb  $h\nu \geq 27,5 \text{ eV}$  sichtbar (blaue Pfeile in den Abb.5.33(e,g) und 5.34(e)) und tritt für  $h\nu = 27,5 \text{ eV}$  bei  $E_{diff} = 0$  ( $E_{B,sum} = 6 \text{ eV}$ ) und für  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  bei  $E_{diff} = 0$  bzw.  $\pm 4 \text{ eV}$  ( $E_{B,sum} = 11$  bzw.  $6 \text{ eV}$ ) auf. Eine mögliche Erklärung könnte der Beitrag durch  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare sein.

Zum Vergleich Analyse ist deshalb für  $h\nu \geq 27,5 \text{ eV}$  der Energiebereich der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare im Differenzenergiespektrum angegeben (lila Balken in den Abb.5.33(e-h) bzw. 5.34(c-f)). Im Vergleich damit stimmen die Intensitätsbeiträge bei  $E_{B,sum} = 6$  und  $11 \text{ eV}$  für  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  mit dem Energiebereich der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare überein (Vgl. blaue Pfeile und lila Balken in der Abb.5.33(g) bzw. 5.34(e)). Im Gegensatz dazu ist hingegen für  $h\nu = 27,5 \text{ eV}$  die zusätzliche DPE-Intensität bei  $E_{diff} = 0$  nicht auf den Beitrag durch  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare zurückzuführen (Vgl. blaue Pfeile und lila Balken in den Abb.5.33(e)). Darüber hinaus wäre aufgrund der  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare theoretisch im Fall von  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  bei  $E_{B,sum} = 11 \text{ eV}$  und  $E_{diff} = \pm 2,5 \text{ eV}$  eine Abweichung von der homogenen Intensitätsverteilung zu erwarten, welche experimentell jedoch nicht beobachtet wird (lila Balken in Abb.5.33(h)). Anhand dessen ist der zweite von einer homogenen Verteilung abweichende Anteil nicht auf den Beitrag durch  $L_1VV$ -O  $2s$ -Elektronenpaare zurückzuführen.

Möglicherweise resultiert dieser Beitrag wie in Abs.5.3.1.2 für Ag(001) und Cu(111) diskutiert aus einem vom Energieaustausch zwischen den Elektronen eines Elektronenpaares abhängigen DPE-Prozess oder dem plasmon-assistierten DPE-Prozess aus Ref.[105]. Aufgrund der im Vergleich zur Gesamtenergie der Elektronen  $E_{sum}$  hohen Volumenplasmonenenergie  $h\nu_{pl}$  von NiO mit  $13,5 \text{ eV}$  für die  $3d$ -Elektronen und  $18,8 \text{ eV}$  für die  $2p$ -Elektronen [319] ist der Energieaustausch über ein Plasmon dabei auszuschließen. Da dieser zusätzlich zur homogenen Intensitätsverteilung entlang  $E_{diff}$  auftretende Anteil nur für  $h\nu > 27,5 \text{ eV}$  sichtbar ist, könnte es sich darüber hinaus um einen von der Photonenenergie  $h\nu$  abhängigen Endzustandseffekt handeln.

Im Vergleich mit CoO(001) zeigen die bei  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  gemessenen Differenzenergiespektren in Abb.5.35 eine qualitative Übereinstimmung zu denen von NiO(001) in den Abb.5.33(c,d) und 5.34(a,b). Die integrierte Abweichung beträgt jeweils unabhängig von  $E_{B,sum}$  weniger als 3% der integrierten Gesamtintensität. Überdies wird bei  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  für beide Oxide kein signifikanter Unterschied in der DPE-Intensität zwischen der Anregung mit  $p$ - und  $s$ -polarisiertem Licht beobachtet. Die Differenz zwischen den mit unterschiedlicher Lichtpolarisation gemessenen Differenzenergiespektren beträgt unabhängig von  $E_{B,sum}$  nur maximal 2% der integrierten Gesamtintensität. Ein von der Lichtpolarisation abhängiger Endzustandseffekt ist für  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  somit auszuschließen.

#### 5.4.1.4 Zusammenfassung

In den 2D-Energiespektren von NiO(001) und CoO(001) verschwindet die DPE-Intensität bis  $E_{B,sum}^{onset} \approx 3 \text{ eV}$  unterhalb der maximalen Summenenergie  $E_{sum}^{max}$ . Oberhalb davon weist die DPE-Intensität mit weiter steigendem  $E_{B,sum}$  ein Ansteigen auf. Zusätzlich dazu treten horizontale und vertikale Beiträge um  $E_{1,2} = 2 \text{ eV}$  auf. Der Wert von  $E_{B,sum}^{onset}$  ist unabhängig von der Lichtpolarisation und der Photonenenergie und beträgt für NiO(001) und CoO(001) etwa  $3,4 \text{ eV}$ . Damit ist  $E_{B,sum}^{onset}$  identisch mit der Summe der Bindungsenergie zweier vom Valenzbandmaximum angeregter Elektronen. Darüber hinaus wird anhand des 2D-Energiespektrums von NiO(001) der Beitrag durch Elektronenpaare bestehend aus einem  $L_1VV$ -Augerelektron und einem O  $2s$ -Elektron bzw. einem  $VVV$ -Augerelektron und dem entsprechenden Photoelektron vom Valenzband ausgeschlossen.

Anhand der Differenzenergiespektren von NiO(001) und CoO(001) wird die näherungsweise homogene Aufteilung der Gesamtenergie  $E_{sum}$  eines Elektronenpaares auf die einzelnen beiden Elektronen deutlich, was prinzipiell vergleichbar mit dem Resultat für die  $d-d$ -Elektronenpaare von Ag(001) aus Abs.5.3.1.2 ist. Ein Teil der von der homogenen Verteilung abweichenden Beiträge ist auf die vertikalen und horizontalen Beiträge erhöhter Intensität bei  $E_{1,2} = 2 \text{ eV}$  zurückzuführen. Der andere Teil hingegen ist nur oberhalb  $h\nu = 27,5 \text{ eV}$  sichtbar und könnte aus einem von der Photonenenergie  $h\nu$  abhängigen Endzustandseffekt resultieren.

## 5.4.2 Winkelverteilung

Zur Diskussion der Winkelverteilung der Elektronenpaare von NiO(001) und CoO(001) wird nachfolgend die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität verwendet (Abs.5.2). Die Charakterisierung der experimentellen Winkelverteilung der Elektronenpaare erfolgt dabei anhand des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  zwischen den Emissionsrichtungen der beiden Elektronen eines Elektronenpaares (Gl.3.15).

Die DPE-Intensität in Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$  ist für NiO(001) in Abb.5.36(a) dargestellt (schwarze Punkte,  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$ ). Die experimentelle Verteilung in Abb.5.36(a) weist aufgrund der Anordnung der Spektrometer um  $\pm 45^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen ein Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  auf. Die integrierte DPE-Intensität stimmt unterhalb und oberhalb  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  innerhalb von 6% bezogen auf die integrierte Gesamtintensität miteinander überein. Als Resultat ist damit die Winkelverteilung der Elektronenpaare entlang  $\zeta_{diff}$  auch für NiO(001) ähnlich wie für Ag(001) und Cu(111) näherungsweise symmetrisch zum Maximum bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ .

Zum Vergleich mit  $h\nu = 25,1 \text{ eV}$  ist in Abb.5.36(b) die bei NiO(001) gemessene DPE-Intensität als Funktion von  $\zeta_{diff}$  dargestellt (schwarze Punkte). Im direkten Vergleich der unterschiedlichen Photonenenergien beträgt die Abweichung weniger als 2% der integrierten Gesamtintensität. Dieses Resultat ist darüber hinaus unabhängig davon, ob zusätzlich der Impuls bzw. die kinetische Energie des ersten bzw. zweiten Elektrons ausgewählt wird

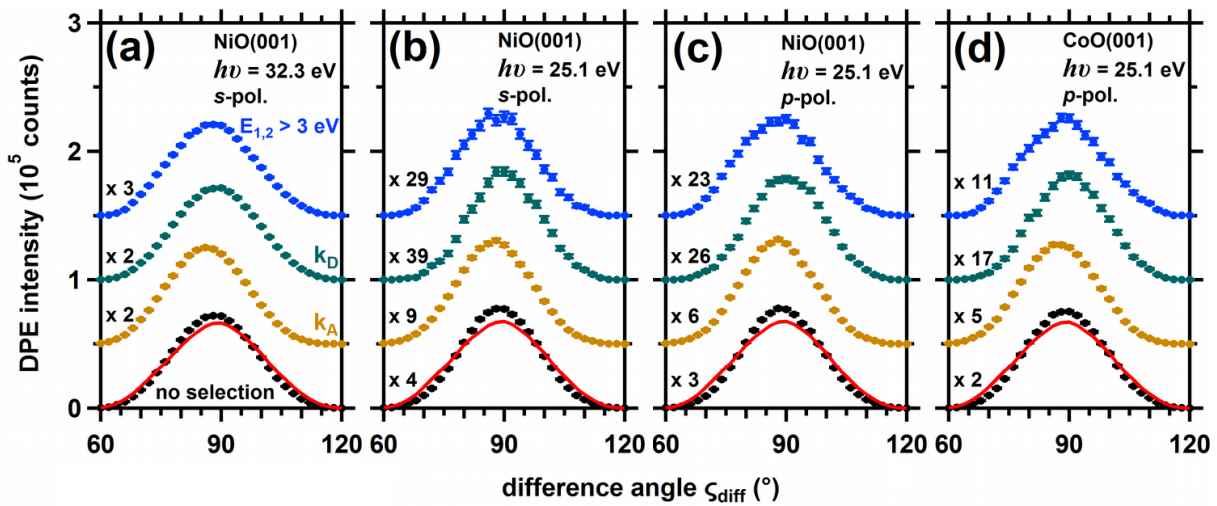


Abbildung 5.36: (a-d) Experimentelle (Punkte) und simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion von  $\zeta_{diff}$  für NiO(001) (a-c) und CoO(001) (d) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  eV (a) bzw.  $25,1$  eV (b-d) und  $s$ - (a,b) bzw.  $p$ -polarisiertem Licht (c,d). Die simulierte DPE-Intensität resultiert aus einer Elektronenpaarverteilung, die isotrop im Winkel verteilt ist und deren Verteilung in der Energie anhand der 2D-Energiespektren aus Abs.5.4.1 gegeben ist. Die Winkelverteilung der Elektronenpaare wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert.

(Abs.5.3.2, Bereiche  $k_A - k_D$  in Abb.5.18(a) angegeben). Als Ergebnis stimmen die experimentellen Winkelverteilung von NiO(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3$  und  $25,1$  eV innerhalb von 4% miteinander überein (bezogen auf die integrierte Gesamtintensität).

Im Vergleich zwischen den bei  $s$ - und  $p$ -polarisiertem Licht gemessenen experimentellen Winkelverteilungen in den Abb.5.36(b,c) (NiO(001) bei  $h\nu = 25,1$  eV) beträgt die Abweichung weniger als 2% der integrierten Gesamtintensität. Ein ähnliches Ergebnis liefert der Vergleich von NiO(001) und Co(001) bei  $h\nu = 25,1$  eV und  $p$ -polarisiertem Licht (Abb.5.36(c,d)). In diesem Fall stimmen die experimentellen Winkelverteilungen innerhalb von 1% miteinander überein (bezogen auf integrierte Gesamtintensität). Die Winkelverteilung der Elektronenpaare ist unabhängig von der Photonenenergie und Lichtpolarisation. Darüber hinaus ist kein Unterschied zwischen NiO(001) und CoO(001) erkennbar.

Analog zur Analyse in Abs.5.3.2 wird die experimentelle Winkelverteilung mit der simulierten Winkelverteilung verglichen (rote Kurve in Abb.5.36), in der die Elektronenpaare isotrop im Winkel verteilt sind und deren Verteilung in der Energie anhand der 2D-Energiespektren aus Abs.5.4.1 gegeben ist. Unabhängig von der Wahl der Photonenenergie und der Lichtpolarisation ist die experimentelle und simulierte DPE-Intensität innerhalb von 5% bezogen auf die integrierte Gesamtintensität miteinander vergleichbar. Demnach ist in Übereinstimmung zu Ag(001) und Cu(111) für die Elektronenpaare die Emissionsrichtung des einen Elektrons unabhängig von der des zweiten Elektrons und die beiden Elektronen eines Elektronenpaares sind hauptsächlich in der Energie miteinander korreliert.

Um in Abhängigkeit des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$  den experimentellen Unterschied zwischen Ag(001) und den Übergangsmetalloxiden NiO(001) und CoO(001) aufzulösen, wird ana-



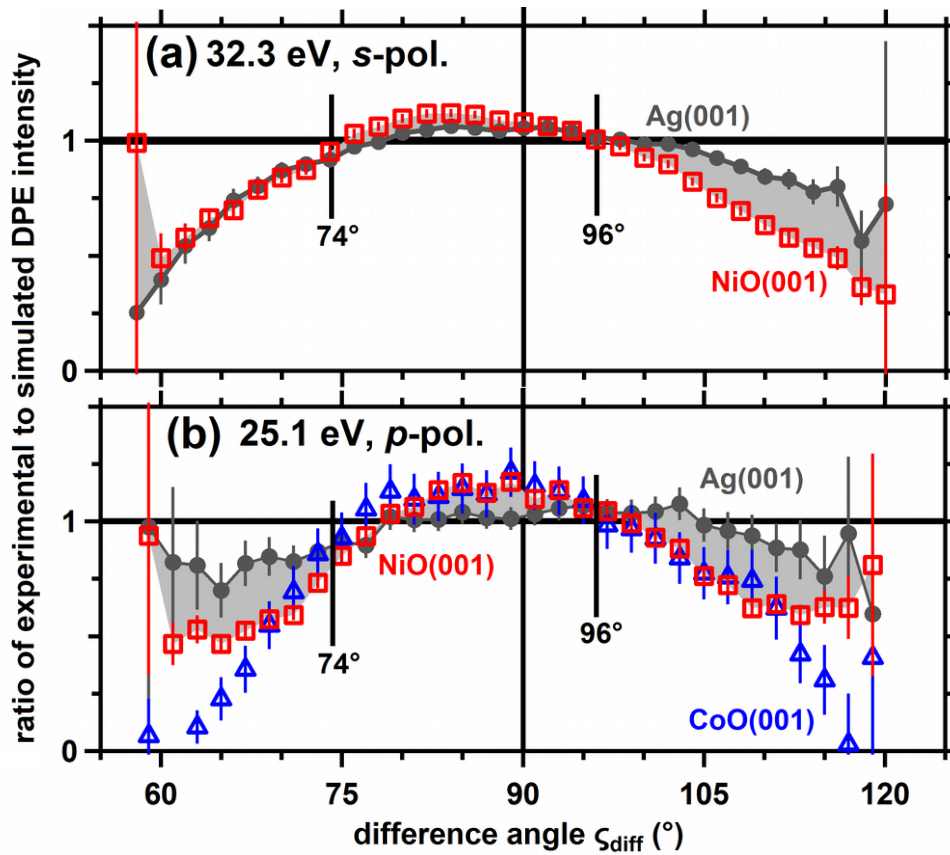


Abbildung 5.37: (a,b) Verhältnis zwischen experimenteller und simulierter DPE-Intensität in Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$  für Ag(001), NiO(001) und CoO(001) gemessen mit  $h\nu = 32,3$  bzw.  $25,1$  eV für alle Elektronenpaare (schwarze Punkte bzw. rote Kurve in Abb.5.36). Der Fall, in dem Experiment und Simulation miteinander übereinstimmen, ist markiert (horizontale schwarze Linie).

log zu Abs.5.3.2 das Verhältnis aus experimenteller und simulierter DPE-Intensität verwendet (schwarze Punkte bzw. rote Kurve in Abb.5.36). In Abhängigkeit von  $\zeta_{diff}$  ist das Verhältnis aus Experiment und Simulation für die unterschiedlichen Materialien in Abb.5.37 dargestellt. Der Fall, in dem Experiment und Simulation identisch sind, entspricht dem Wert 1 (horizontale schwarze Linie).

Unterhalb  $\zeta_{diff} = 96^\circ$  sind die Ergebnisse von NiO(001) bzw. CoO(001) unabhängig von der Photonenenergie mit denen von Ag(001) vergleichbar. Dabei ist zwischen  $\zeta_{diff} = 74$  bis  $96^\circ$  die experimentelle Verteilung identisch zur isotropen Winkelverteilung. Für  $\zeta_{diff} < 74^\circ$  ist das Verhältnis aus Experiment und Simulation kleiner als 1 und demnach werden experimentell weniger Elektronenpaare gemessen, als anhand der isotropen Verteilung erwartet wird.

Oberhalb  $\zeta_{diff} = 96^\circ$  weichen die Ergebnisse von NiO(001) bzw. CoO(001) und Ag(001) voneinander ab. In beiden Fällen ist das Verhältnis zwischen Experiment und Simulation kleiner als 1, sodass experimentell im Vergleich zur isotropen Verteilung weniger Elektronenpaare detektiert werden. Die Abweichung zum isotropen Fall ist für die Oxide jedoch leicht größer als für Ag(001).

Analog zur Analyse bei Ag(001) wird der Anteil einer anisotropen Winkelverteilung

an der experimentellen Winkelverteilung abgeschätzt (Anhang A.3.1). Die obere Grenze des anisotropen Anteils, dessen DPE-Intensität für  $\zeta_{diff} = 90^\circ$  verschwindet, beträgt für NiO(001) und CoO(001) 65 bzw. 75% und ist im Vergleich zu Ag(001) etwas höher ( $\approx 50\%$ ). Darüber hinaus zeigt sich im Vergleich mit den unterschiedlichen zur Simulation der DPE-Intensität angenommenen Winkelverteilungen (Abb.5.21 in Abs.5.3.2) eine Übereinstimmung zwischen NiO(001) bzw. CoO(001) und Ag(001), welche in Anhang A.3.2 diskutiert wird.

**Zusammenfassung:** Die Winkelverteilung der Elektronenpaare von NiO(001) ist innerhalb von etwa 4% (bezogen auf die integrierte Gesamtintensität) unabhängig von der Photonenenergie und der Lichtpolarisation. Darüber hinaus ist kein Unterschied zwischen NiO(001) und CoO(001) zu erkennen. Unterhalb des Differenzwinkels zwischen den Emissionsrichtungen der Elektronenpaare  $\zeta_{diff} = 96^\circ$  sind die experimentellen Ergebnisse von Ag(001) im Vergleich zu denen der Oxide nahezu identisch. Oberhalb davon ist die experimentelle DPE-Intensität für NiO(001) bzw. CoO(001) etwas niedriger als die von Ag(001). Insgesamt ist im Rahmen der experimentellen Spektrometerakzeptanz jedoch kein signifikanter Intensitätsunterschied zwischen den Übergangsmetalloxiden und Ag(001) zu erkennen. Allgemein ist somit auch im Fall der Übergangsmetalloxide die Emissionsrichtung des einen Elektrons näherungsweise unabhängig von der des zweiten Elektrons ist.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Festkörpern, die über die Ladung in Form klassischer elektrostatischer Kräfte (Coulomb-Wechselwirkung) [13] und über den Spin in Form des quantenmechanischen Pauli-Prinzips (Austausch-Wechselwirkung) [3] erfolgt, ist von wesentlicher Bedeutung für das Verständnis von Viel-Teilchen-Effekten. Den direkten experimentellen Zugang zur Analyse der Viel-Teilchen-Eigenschaften eines Materials stellen Viel-Teilchen-Anregungen wie die Doppelphotoemission (DPE) des elektronischen Systems durch ein einzelnes Photon dar. Das Hauptziel dieser Arbeit war hochaufgelöste DPE-Spektroskopie an Festkörpern im Labor durchzuführen und aus der Verteilung der Elektronenpaare in Energie und Impuls Rückschlüsse auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Festkörper zu ziehen.

Als Grundlage für die DPE wurde die in Halle entstandene VUV-Lichtquelle [92] zu wesentlichen Teilen neu aufgebaut und weiterentwickelt [69, 70]. In Kombination mit einem Gittermonochromator entstand eine kompakte Laborlichtquelle (Kap.3), die durch den flexiblen Photonenenergiebereich von 15,4 bis 41,9 eV (13. bzw. 35. hohe Harmonische), den maximalen Photonenfluss von  $2 \cdot 10^9$  Photonen/s ( $h\nu = 25,1$  eV), die hohe Repetitionsrate im MHz-Bereich und die hohe Energieauflösung von etwa 80 meV weltweit führend auf dem Gebiet der VUV-Lichtquellen ist [69, 70] (Kap.4). Im Zusammenspiel mit einem Flugzeitspektrometer (ToF-Spektrometer) bildet die VUV-Lichtquelle ein einzigartiges Labor-Setup zur Photoelektronenspektroskopie und DPE-Spektroskopie an Festkörpern [69, 75]. Die Flexibilität und Leistungsfähigkeit der Laborlichtquelle wurde in Proof-of-principle-Experimenten an der Volumenbandstruktur von Ag(001) [69, 70] und dem Oberflächenzustand von Cu(111) demonstriert.

In Kombination der VUV-Lichtquelle und zwei ToF-Spektrometern entstand ein leistungsfähiger Aufbau zur DPE-Spektroskopie (DPE-Spektroskopie), mit dem erstmalig HHG-getriebene DPE-Experimente an Festkörpern durchgeführt wurden [75]. Um Rückschlüsse auf die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu ziehen, wurden die Resultate eines im Rahmen der effektiven Ein-Teilchen-Näherung beschreibbaren Systems (Übergangsmetalle Ag(001) bzw. Cu(111) [11, 20]) mit dem Paradebeispiel eines stark korrelierten Elektronensystems (Oxide NiO(001) bzw. CoO(001) [76–78]) verglichen (Kap.5).

Anhand der Erhöhung des experimentell bestimmten DPE-zu-Einzelphotoemissions-Wirkungsquerschnitts für die stark korrelierten Oxide im Vergleich zu den Übergangsmetallen wurde experimentell gezeigt, dass in Übereinstimmung zu theoretischen Untersuchungen

die Wahrscheinlichkeit der DPE von der Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung abhängig ist. Für die beiden Übergangsmetalle zeigt die experimentelle DPE-Intensität in Abhängigkeit der Gesamtenergie der Elektronenpaare die Möglichkeit einer bandabhängigen Unterscheidung von Elektronenpaaren, bestehend aus zwei  $sp$ -, zwei  $d$ - oder einem  $sp$ - und einem  $d$ -Elektron. Der dominierende Beitrag resultiert jeweils aus  $d$ - $d$ -Elektronenpaaren, während im Vergleich dazu die  $sp$ - $sp$ -Elektronenpaare nahezu vernachlässigbar sind. Zusätzlich dazu wurde für Ag(001) ein wesentlicher Beitrag durch  $sp$ - $d$ -Elektronenpaare nachgewiesen, während dieser Anteil für Cu(111) aufgrund der schwächeren  $sp$ - $d$ -Wechselwirkung experimentell nicht sichtbar ist. Im Vergleich dazu ist in der Elektronenpaarverteilung der Oxide aufgrund der Hybridisierung der  $3d$ -Zustände der Übergangsmetalle mit den O  $2p$ -Zuständen keine bandabhängige Unterscheidung der Elektronenpaare möglich. Die minimale Bindungsenergie eines Elektronenpaares entspricht für NiO(001) und CoO(001) unabhängig von der Photonenenergie der Summe der Energien zweier vom Valenzbandmaximum stammender Elektronen.

Die Korrelation der beiden Impulse der emittierten Elektronen eines Elektronenpaares (Impuls-Impuls-Korrelation) zeigt, dass die Emissionsrichtungen der beiden Elektronen eines Elektronenpaares unabhängig voneinander sind und die experimentell beobachtete Impuls-Impuls-Korrelation damit im Wesentlichen aus der Korrelation der beiden Elektronen in der Energie bestimmt wird. Überraschenderweise ergibt sich insgesamt für die Übergangsmetalle und die Oxide eine im experimentellen Akzeptanzbereich isotrope Winkelverteilung der einzelnen Elektronen eines Elektronenpaares. Die Impulsverteilung der Elektronenpaare zeigt, dass die für die DPE am Atom aufgestellten Auswahlregeln für die DPE an der Festkörperoberfläche nicht gültig sind.

Für ein tieferes Verständnis der energie- und winkelaufgelösten Verteilung der Elektronenpaare wird die Notwendigkeit von *ab initio*-Rechnungen der DPE an Übergangsmetallen bzw. Oxiden deutlich. Dabei stellen vor allem die Übergangsmetalle aufgrund der charakteristischen bandabhängigen Unterscheidung der Elektronenpaare ideale Proof-of-principle-Systeme dar, um moderne theoretische Modelle zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung in Festkörpern zu motivieren und weiterzuentwickeln. Im Ausblick auf das wachsende Interesse an stark korrelierten Elektronensystemen und den zugehörigen Viel-Teilchen-Eigenschaften stellt der neuartige Aufbau aus VUV-Lichtquelle und Flugzeitspektrometern einen idealen experimentellen Zugang zu Viel-Teilchen-Systemen wie beispielsweise Supraleitern dar.

# A. Anhang

## A.1 Experimentelle Grundlagen

### A.1.1 Proben- und Spektrometerkoordinatensystem

Um den Impuls des Elektrons entlang  $k_x$  und  $k_y$  zu berechnen (Gl.3.13 in Abs.3.2.4), wird nachfolgend der Zusammenhang zwischen Proben- ( $\theta$ ,  $\phi$ ) und Spektrometerkoordinatensystem ( $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ ) gezeigt. Dazu wird anhand der  $(x, y)$ -Position des Auftreffpunkts der jeweilige Emissionwinkel in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung mittels

$$\begin{aligned}
 \zeta_x &= 90^\circ - \arctan\left(\frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)\cos(\phi)}\right) + \theta_0 \\
 &= 90^\circ - \arctan\left(\frac{r \cot(\theta)}{x}\right) + \theta_0 \\
 \zeta_y &= 90^\circ - \arctan\left(\frac{\cos(\theta)}{\sin(\theta)\sin(\phi)}\right) \\
 &= 90^\circ - \arctan\left(\frac{r \cot(\theta)}{y}\right)
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

bestimmt (Abb.A.1(a,b)). Der Winkel  $\phi$  wird anhand des Auftreffpunkts  $(x, y)$  am Detektor berechnet (Abb.A.1(c)). Die  $x$ -Richtung liegt in der Streuebene liegt und mit  $\theta_0$  wird die Orientierung der Spektrometerachse relativ zur Oberflächennormalen berücksichtigt.

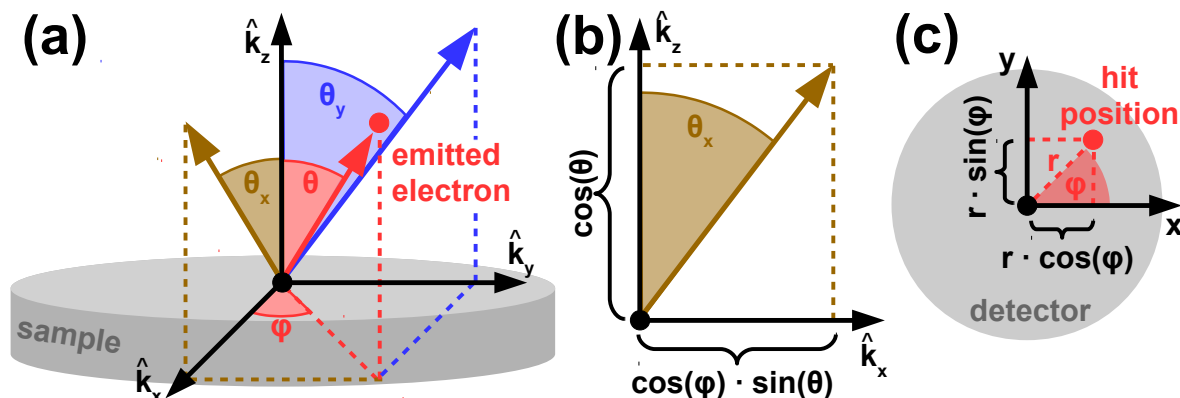


Abbildung A.1: (a,b) Zusammenhang zwischen Proben- ( $\theta$ ,  $\phi$ ) und Spektrometerkoordinatensystem ( $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ ) aus Gl.A.1. (c) Zusammenhang zwischen dem Winkel  $\phi$  in (a) und dem  $(x, y)$ -Auftrittspunkt am Detektor.

## A.2 Doppelphotoemission an Ag(001) und Cu(111)

### A.2.1 Differenzenergieabhängigkeit der Winkelverteilung

In Abb.A.2 ist die Winkelverteilung des zweiten Elektrons für die *sp-d*-Elektronenpaare von Ag(001) als Funktion der Emissionsrichtung  $\hat{k}_x$  für verschiedene Differenzenergien  $E_{diff}$  dargestellt. Als Ergebnis ist die Winkelverteilung bei  $E_{diff} = 0$  innerhalb von 3% bezogen auf die integrierte Gesamtintensität identisch zu der bei  $E_{diff} = \pm 8$  eV. Für  $E_{diff} = 16$  eV folgt aus der kinetischen Energie des zweiten Elektrons  $E_2 > 15$  eV ( $E_{sum} = (16 \pm 2)$  eV) eine eingeschränkte Spektrometerakzeptanz von  $(-45 \pm 10)^\circ$  und damit einhergehend der eingeschränkte Wertebereich in  $\hat{k}_x$  von  $-0,82 < \hat{k}_x < -0,57$  (schwarze Pfeile in A.2). Insgesamt ist anhand Abb.A.2 die Emissionsrichtung des einen Elektrons und folglich die Winkelverteilung der Elektronenpaare unabhängig von der Wahl der Differenzenergie  $E_{diff}$ .

## A.3 Doppelphotoemission an NiO- und CoO-Schichten

### A.3.1 Anisotropieanteil in Winkelverteilung

Analog zu Abb.5.23 in Abs.5.3.2 wird der maximale anisotrope Anteil der durch das Legendre-Polynom  $P_{L,M}$  mit  $(L, M) = (1, 0)$  vorgegebenen Winkelverteilung abgeschätzt (Abb.5.21 in Abs.5.3.2). Zur Bestimmung dieses Anteils ist in Abb.A.3(a) die Untergrundkorrigierte DPE-Intensität (schwarze Punkte) und die für verschiedene relative anisotrope Anteile  $\gamma$  simulierte DPE-Intensität (rote Kurve, Gl.5.26) als Funktion des Differenzwinkels zwischen den beiden Elektronen  $\zeta_{diff}$  dargestellt. Der Wert  $\gamma$  liegt im Wertebereich von  $[0, 100\%]$ , wobei  $P_{1,0}^R(\gamma = 0) = P_{0,0}$  (isotroper Fall) und  $P_{1,0}^R(\gamma = 100\%) = P_{1,0}$  (anisotroper Fall) ist.

Qualitativ ist oberhalb  $\gamma = 60\%$  ein signifikanter Unterschied zwischen Simulation und Experiment zu erkennen. Zur quantitativen Analyse wird die in Gl.5.23 definierte Abweichung  $\Delta I_{(L,M)}^{\zeta_{diff}}$  zwischen Simulation und Experiment verwendet. Als Ergebnis tritt die minimale Abweichung  $\Delta I^{\zeta_{diff}}$  bei  $\gamma = 0$  auf. Im Rahmen des statistischen experimentellen Fehlers beträgt der maximale Anisotropieanteil 65%.

Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob zusätzlich der Impuls des ersten Elektrons eines Elektronenpaares gemäß der mit  $k_A - k_D$  bezeichneten Bereiche in Abb.5.18(a) ausgewählt wird (Abb.A.3(b)). Weiter ist das Ergebnis auch unabhängig von der Photonenergie und der Lichtpolarisation sowie der Wahl des Materials (NiO(001) bzw. CoO(001)).

### A.3.2 Parametrisierung der Winkelverteilung

Analog wie in Abs.5.3.2 wird die experimentelle Winkelverteilung der Elektronenpaare mit der mittels der Legendre-Polynome  $P_L^M(\cos(\zeta_{diff}))$  simulierten DPE-Intensität

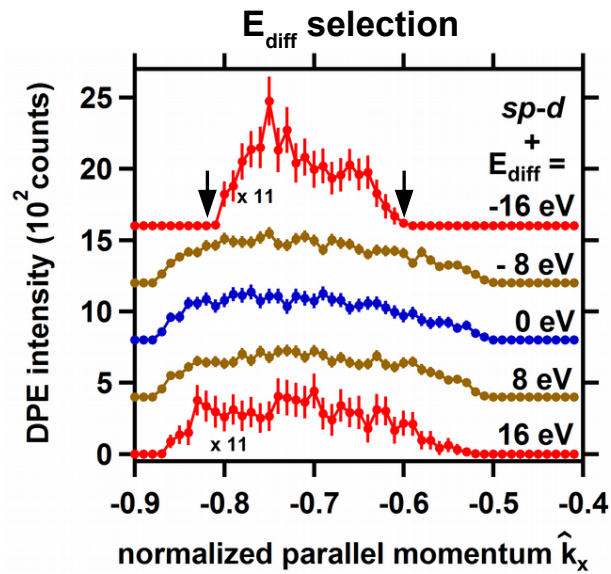


Abbildung A.2: DPE-Ergebnisse von Ag(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertem Licht. Untergrund-korrigierte Winkelverteilung des zweiten Elektrons entlang  $\hat{k}_x$  für verschiedene  $E_{diff}$  und für  $E_{sum} = (16 \pm 2) \text{ eV}$  ( $sp-d$ -Elektronenpaare). Die Spektren wurden entsprechend der integrierten Gesamtintensität zueinander skaliert und entlang  $\hat{k}_y$  integriert.

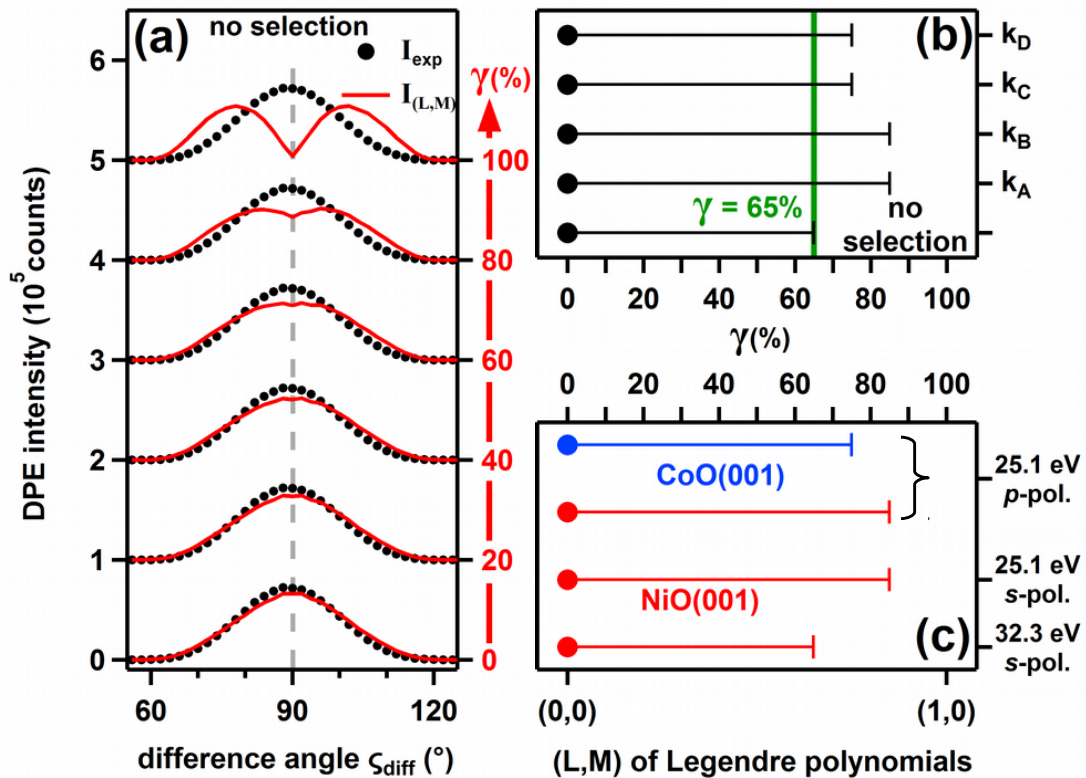


Abbildung A.3: (a,b) DPE-Ergebnisse von NiO(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3 \text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertem Licht. (a) Untergrund-korrigierte (schwarze Punkte) sowie mittels  $P_{1,0}^R(\gamma)$  simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion von  $\zeta_{diff}$  für verschiedene  $\gamma$  aus Gl.5.26 ohne Auswahl. (b) Minimum (Punkt) und maximaler Anisotropieanteil (Balken) ohne sowie unter Berücksichtigung der Auswahl des Impulses des ersten Elektrons (mit  $k_A - k_D$  bezeichnete Bereiche in Abb.5.18(a)). (c) wie (a) für NiO(001) und Co(001) bei  $h\nu = 32,3$  bzw.  $25,1 \text{ eV}$  und  $s$ - bzw.  $p$ -polarisiertem Licht.

(Gl.5.24) verglichen. Die Untergrund-korrigierte DPE-Intensität der Elektronenpaare ist für NiO(001) als Funktion des Differenzwinkels der beiden Elektronen  $\zeta_{diff}$  in Abb.A.4(a) dargestellt ( $h\nu = 32,3\text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertes Licht). Zusätzlich dazu ist in Abb.A.4(a) die simulierte Verteilung sowie in (b) die anhand Gl.5.23 berechnete Abweichung  $\Delta I_{(L,M)}^{\zeta_{diff}}$  zwischen Simulation und Experiment für die unterschiedlichen  $(L, M)$  angegeben. Analog zu Ag(001) in Abb.5.22 kommt es für  $(L, M) = (1,0)$  und  $(2,1)$ , d.h. im Fall einer Winkelverteilung mit einem Knoten bei  $\zeta_{diff} = 90^\circ$ , zu einer Abweichung  $\Delta I_{(L,M)}^{\zeta_{diff}}$  von etwa 16% der integrierten Gesamtintensität. Im Gegensatz dazu stimmen die restlichen simulierten Verteilungen innerhalb 3% mit den experimentellen Ergebnis überein. Für  $(L, M) = (2,0)$  wird die niedrigste Abweichung von etwa 1% erzielt (Pfeil in Abb.A.4(a)).

Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Photonenenergie und der Lichtpolarisation sowie von der Wahl zwischen NiO(001) und CoO(001) (Abb.A.4(c-e)). Insgesamt ist das Resultat für die beiden Übergangsmetalloxide aus Abb.A.4 vergleichbar mit dem Ergebnis für Ag(001) in Abb.5.22.

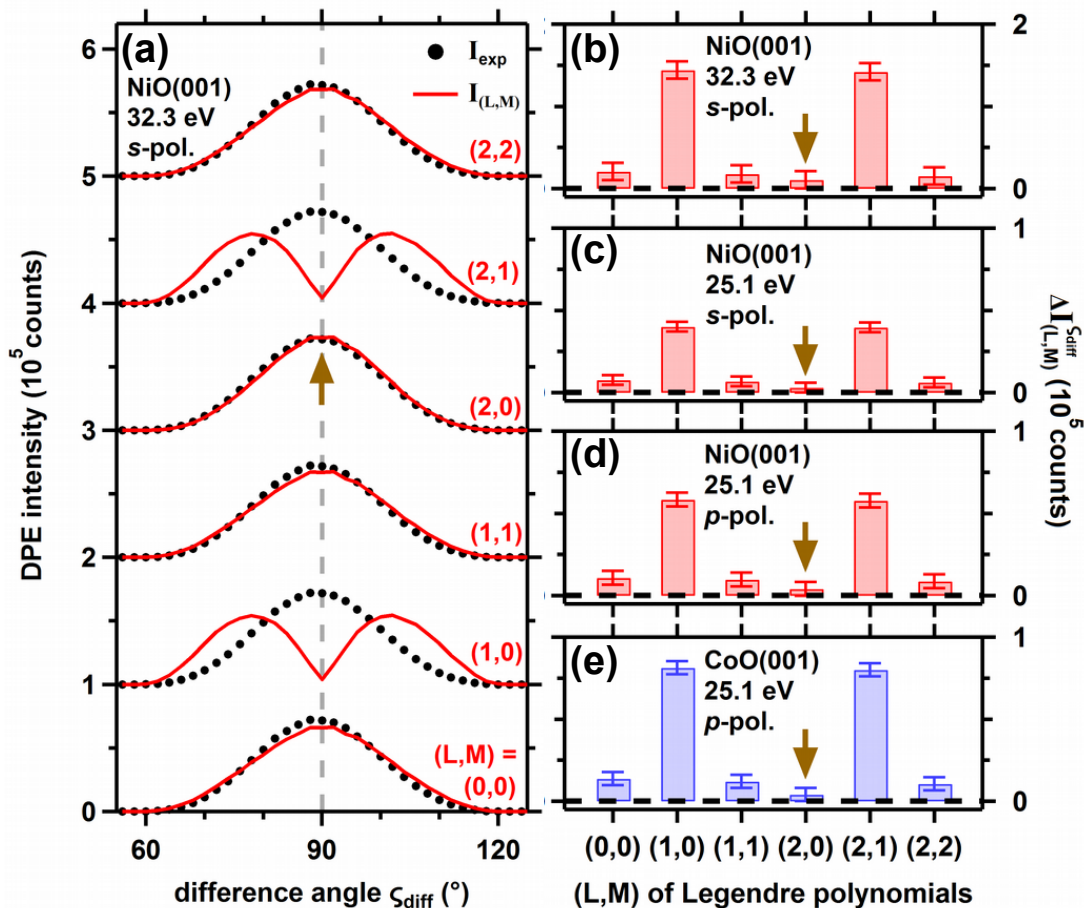


Abbildung A.4: (a,b) DPE-Ergebnisse von NiO(001) gemessen bei  $h\nu = 32,3\text{ eV}$  und  $s$ -polarisiertem Licht. (a) Untergrund-korrigierte (schwarze Punkte) sowie mittels  $(L, M)$  simulierte DPE-Intensität (rote Kurve) als Funktion des Differenzwinkels  $\zeta_{diff}$ . (b) anhand Gl.5.23 bestimmte Abweichung  $\Delta I_{(L,M)}^{\zeta_{diff}}$  zwischen Experiment und Simulation für die Ergebnisse in (a) in Abhängigkeit der verschiedenen  $(L, M)$ . (c-e) wie (b) für NiO(001) bzw. CoO(001) bei  $h\nu = 25,1\text{ eV}$  und  $p$ - bzw.  $s$ -polarisiertem Licht.



# Literaturverzeichnis

- [1] N.W. Ashcroft and D. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2012).
- [2] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2013).
- [3] W. Nolting and D. Brewer. *Fundamentals of Many-body Physics*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2009).
- [4] S. Sachdev. Quantum criticality: competing ground states in low dimensions. *Science* **288**, 475 (2000).
- [5] J. Quintanilla and C. Hooley. The strong-correlations puzzle. *Physics World* **22**, 32 (2009).
- [6] D. Vollhardt. Korrelierte Elektronen im Festkörper. *Physik Journal* **9**, 31 (2010).
- [7] L.D. Landau. The Theory of a Fermi Liquid. *Soviet Physics JETP* **3**, 920 (1957).
- [8] R.D. Mattuck. *A guide to Feynman diagrams in the many-body problem*. Dover Publications, New York (2012).
- [9] L. Venema, B. Verberck, I. Georgescu, G. Prando, E. Couderc, S. Milana, M. Maragkou, L. Persechini, G. Pacchioni, and L. Fleet. The quasiparticle zoo. *Nat. Phys.* **12**, 1085 (2016).
- [10] H. Lüth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (1995).
- [11] H. Eckardt, L. Fritsche, and J. Noffke. Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. *J. Phys. F* **14**, 97 (1984).
- [12] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
- [13] J.C. Slater. The Electronic Structure of Metals. *Rev. Mod. Phys.* **6**, 209 (1934).
- [14] C. Zener and R.R. Heikes. Exchange interactions. *Rev. Mod. Phys.* **25**, 191 (1953).
- [15] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [16] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (1996).
- [17] U. Bovensiepen, H. Petek, and M. Wolf. *Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2012).
- [18] R. Herrmann, S. Samarin, H. Schwabe, and J. Kirschner. Two electron photoemission in solids. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2148 (1998).
- [19] S. Samarin, R. Herrmann, H. Schwabe, and O. Artamonov. Application of (e,2e) spectroscopy for studying surface states of W(001). *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **96**, 61 (1998).
- [20] R. Courths and S. Hüfner. Photoemission experiments on copper. *Phys. Rep.* **112**, 53 (1984).

- [21] S. Hüfner and G.K. Wertheim. Multielectron effects in the XPS spectra of nickel. *Phys. Lett. A* **51**, 299 (1975).
- [22] A. Tamai, W. Meevasana, P.D.C. King, C.W. Nicholson, A. De La Torre, E. Rozbicki, and F. Baumberger. Spin-orbit splitting of the Shockley surface state on Cu(111). *Phys. Rev. B* **87**, 075113 (2013).
- [23] P.M. Echenique, R. Berndt, E.V. Chulkov, Th. Fauster, A. Goldmann, and U. Höfer. Decay of electronic excitations at metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **52**, 219 (2004).
- [24] P.A. Bennett, J.C. Fuggle, F.U. Hillebrecht, A. Lenselink, and G.A. Sawatzky. Electronic structure of Ni and Pd alloys. III. Correlation effects in the Auger spectra of Ni alloys. *Phys. Rev. B* **27**, 2194 (1983).
- [25] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.* **322**, 132 (1905).
- [26] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, S. Hüfner, and P.M. Echenique. Role of bulk and surface phonons in the decay of metal surface states. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 066805 (2002).
- [27] J.J. Lander. Auger peaks in the energy spectra of secondary electrons from various materials. *Phys. Rev.* **91**, 1382 (1953).
- [28] M. Cini. Theory of Auger XVV spectra of solids: Many body effects in incompletely filled bands. *Surf. Sci.* **87**, 483 (1979).
- [29] M. Potthoff, J. Braun, G. Borstel, and W. Nolting. Theory of Auger electron and appearance-potential spectroscopy from solids with partially filled valence bands: Effects of valence-band $\tilde{}$ core interaction. *Phys. Rev. B* **47**, 12480 (1993).
- [30] W.N. Asaad. Intensities of the K-LL Auger lines. *Nucl. Phys.* **44**, 399 (1963).
- [31] M. Gal and F. Beleznay. Selection rules for bound exciton Auger recombination in semiconductors. *Solid State Commun.* **44**, 263 (1982).
- [32] G. Treglia, M.C. Desjonqueres, F. Ducastelle, and D. Spanjaard. Correlation effects on Auger spectra in unfilled d band metals. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 4347 (1981).
- [33] G. Kotliar and D. Vollhardt. Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today* **57**, 53 (2004).
- [34] J.L. Powell and B. Crasemann. *Quantum Mechanics*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (1961).
- [35] J. Berakdar, S.N. Samarin, R. Herrmann, and J. Kirschner. Manifestations of electronic correlations in the diffraction of electron pairs from crystals. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3535 (1998).
- [36] B.D. Napitu and J. Berakdar. Two-particle photoemission from strongly correlated systems: A dynamical mean-field approach. *Phys. Rev. B* **81**, 195108 (2010).
- [37] F.O. Schumann, Y. Aliaev, I. Kostanovskiy, G. Di Filippo, Z. Wei, and J. Kirschner. Electron pair emission from surfaces: Intensity relations. *Phys. Rev. B* **93**, 235128 (2016).
- [38] F. Maulbetsch and J.S. Briggs. Angular distribution of electrons following double photoionization. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **26**, 1679 (1993).
- [39] J. Viehhaus, L. Avaldi, G. Snell, M. Wiedenhöft, R. Hentges, A. Rüdell, F. Schäfers, D. Menke, U. Heinzmann, A. Engels, J. Berakdar, H. Klar, and U. Becker. Experimental evidence for circular dichroism in the double photoionization of helium. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3975 (1996).
- [40] J.S. Briggs and V. Schmidt. Differential cross sections for photo-double-ionization of the helium atom. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **33**, R1 (2000).

- [41] G.C. King and L. Avaldi. Double-excitation and double-escape processes studied by photoelectron spectroscopy near threshold. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **33**, R215 (2000).
- [42] J. Berakdar and J. Kirschner, editors. *Many-particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2001).
- [43] P. Fulde. *Electron Correlations in Molecules and Solids*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (1993).
- [44] W.S.M. Werner, H. Störi, and H. Winter. Quantitative model for the surface sensitivity in Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS). *Surf. Sci.* **518**, L569 (2002).
- [45] W.S.M. Werner, W. Smekal, H. Störi, H. Winter, G. Stefani, A. Ruocco, F. Offi, R. Gotter, A. Morgante, and F. Tommasini. Emission-depth-selective Auger photoelectron coincidence spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 038302 (2005).
- [46] G. Van Riessen, Z. Wei, R.S. Dhaka, C. Winkler, F.O. Schumann, and J. Kirschner. Direct and core-resonant double photoemission from Cu(001). *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 092201 (2010).
- [47] H.W. Haak, G.A. Sawatzky, and T.D. Thomas. Auger-photoelectron coincidence measurements in copper. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1825 (1978).
- [48] E. Jensen, R.A. Bartynski, S.L. Hulbert, E.D. Johnson, and R. Garrett. Line narrowing in photoemission by coincidence spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 71 (1989).
- [49] E. Jensen, R.A. Bartynski, S.L. Hulbert, and E.D. Johnson. Auger photoelectron coincidence spectroscopy using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3013 (1992).
- [50] J. Viefhaus, G. Snell, R. Hentges, M. Wiedenhöft, F. Heiser, O. Geßner, and U. Becker. Interference effects between Auger and photoelectron studied by subnatural linewidth Auger-photoelectron coincidence spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1618 (1998).
- [51] C.A. Creagh and S.M. Thurgate. The use of Auger photoelectron coincidence spectroscopy to deconvolute the  $M_{45}N_{45}N_{45}$  AES of Palladium. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **114**, 69 (2001).
- [52] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K.K. Okudaira, and K. Mase. Development of an electron electron ion coincidence analyzer for Auger photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) and electron ion coincidence (EICO) spectroscopy. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **161**, 164 (2007).
- [53] J. Kirschner, O.M. Artamonov, and S.N. Samarin. Angle Resolved Energy Correlated Coincidence Electron Spectroscopy of Solid Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2424 (1995).
- [54] R. Herrmann, S. Samarin, H. Schwabe, and J. Kirschner. Two electron photoemission processes in the valence band of solids. *J. Phys. IV France* **9**, Pr6 (1999).
- [55] M. Hattass, Th. Jalowy, A. Czasch, Th. Weber, T. Jahnke, S. Schössler, L.Ph. Schmidt, O. Jagutzki, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking. A  $2\pi$  spectrometer for electron-electron coincidence studies on surfaces. *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2373 (2004).
- [56] F.O. Schumann, C. Winkler, G. Kerherve, and J. Kirschner. Mapping the electron correlation in two-electron photoemission. *Phys. Rev. B* **73**, 041404 (2006).
- [57] F.O. Schumann, C. Winkler, and J. Kirschner. Correlation effects in two electron photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257604 (2007).
- [58] M. Hattass, T. Jahnke, S. Schössler, A. Czasch, M. Schöffler, L.Ph.H. Schmidt, B. Ulrich, O. Jagutzki, F.O. Schumann, C. Winkler, J. Kirschner, R. Dörner, and H. Schmidt-Böcking. Dynamics of two-electron photoemission from Cu(111). *Phys. Rev. B* **77**, 165432 (2008).
- [59] F.O. Schumann, N. Fominykh, C. Winkler, J. Kirschner, and J. Berakdar. Electron pair emission from a Cu(111) surface upon photon absorption. *Phys. Rev. B* **77**, 235434 (2008).
- [60] F.O. Schumann, J. Kirschner, and J. Berakdar. Mapping Out Electron-Electron Interactions at Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117601 (2005).

- [61] F.O. Schumann, C. Winkler, and J. Kirschner. Mapping out electron-electron interactions in angular space. *New Journal of Physics* **9**, 372 (2007).
- [62] F.O. Schumann, R.S. Dhaka, G.A. van Riessen, Z. Wei, and J. Kirschner. Surface state and resonance effects in electron-pair emission from Cu(111). *Phys. Rev. B* **84**, 125106 (2011).
- [63] M. Canepa, C. Guarnaschelli, L. Mattera, M. Polese, S. Terreni, and D. Truffelli. An experimental apparatus to study chemisorption at surfaces by He diffractive scattering, ultraviolet photoemission, and metastable deexcitation spectroscopies. *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 1431 (1991).
- [64] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, S. Terreni, and F. Valdenazzi. Electronic States of the Ag(110)-O ( $n \times 1$ ) Phases Studied by Photoemission and Metastable Deexcitation Spectroscopies. *Phys. Scr.* **1992**, 226 (1992).
- [65] M. Canepa, P. Cantini, L. Mattera, E. Narducci, M. Salvietti, and S. Terreni. An experimental investigation of the dissociation of H<sub>2</sub>O on O( $n \times 1$ )-Ag(110): Formation of OH( $1 \times m$ ) ordered layers. *Surf. Sci.* **322**, 271 (1995).
- [66] L. Pasquali, M.C. Sapet, E.M. Staicu-Casagrande, P. Cortona, V.A. Esaulov, S. Nannarone, M. Canepa, S. Terreni, and L. Mattera. Ag(100) surface density of states probed by metastable deexcitation spectroscopy: A comparison between experiment and theory. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **212**, 274 (2003).
- [67] G.A. Van Riessen, F.O. Schumann, M. Birke, C. Winkler, and J. Kirschner. Correlated positron-electron emission from surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 442001 (2008).
- [68] I. S. Brandt, Z. Wei, F. O. Schumann, and J. Kirschner. Positron-electron pairs emitted from metallic and oxide surfaces. *Phys. Rev. B* **92**, 155106 (2015).
- [69] C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trüttschler, M. Kiel, F.O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra. Boosting laboratory photoelectron spectroscopy by megahertz high-order harmonics. *New J. Phys.* **17**, 013035 (2015).
- [70] C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trüttschler, F.O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra. Efficient and tunable high-order harmonic light sources for photoelectron spectroscopy at surfaces. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 15 (2015).
- [71] T. Brabec and F. Krausz. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 545 (2000).
- [72] P.B. Corkum and F. Krausz. Attosecond science. *Nat. Phys.* **3**, 381 (2007).
- [73] C. Winterfeldt, C. Spielmann, and G. Gerber. Colloquium: Optimal control of high-harmonic generation. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 117 (2008).
- [74] F. Krausz and M. Ivanov. Attosecond physics. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 163 (2009).
- [75] M. Huth, C.-T. Chiang, A. Trüttschler, F.O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra. Electron pair emission detected by time-of-flight spectrometers: Recent progress. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 061602 (2014).
- [76] G.K. Wertheim and S. Hüfner. X-ray photoemission band structure of some transition-metal oxides. *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1028 (1972).
- [77] G.A. Sawatzky and J.W. Allen. Magnitude and origin of the band gap in NiO. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
- [78] S. Hüfner. Electronic structure of NiO and related 3d-transition-metal compounds. *Adv. Phys.* **43**, 183 (1994).
- [79] T. Brabec, editor. *Strong Field Laser Physics*. Springer Science & Business Media, New York (2008).
- [80] P.B. Corkum. Plasma perspective on strong field multiphoton ionization. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1994 (1993).

- [81] L.V. Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP* **20**, (1965).
- [82] D.M. Volkov. The solution for wave equations for a spin-charged particle moving in a classical field. *Z. Phys.* **94**, 250 (1935).
- [83] F.H.M. Faisal. Multiple absorption of laser photons by atoms. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **6**, L89 (1973).
- [84] C. Altucci, R. Bruzzese, C. De Lisio, M. Nisoli, S. Stagira, S. De Silvestri, O. Svelto, A. Boscolo, P. Ceccherini, L. Poletto, G. Tondello, and P. Villoresi. Tunable soft-x-ray radiation by high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A* **61**, 021801 (1999).
- [85] M. Lewenstein, Ph. Balcou, M.Y. Ivanov, A. L'Huillier, and P.B. Corkum. Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields. *Phys. Rev. A* **49**, 2117 (1994).
- [86] A. L'Huillier, X.F. Li, and L.A. Lompré. Propagation effects in high-order harmonic generation in rare gases. *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 527 (1990).
- [87] C. M. Heyl, J. GÜdde, U. Höfer, and A. L'Huillier. Spectrally resolved maker fringes in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 033903 (2011).
- [88] C.M. Heyl, J. GÜdde, L'Huillier A., and U. Höfer. High-order harmonic generation with  $\mu\text{J}$  laser pulses at high repetition rates. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **45**, 074020 (2012).
- [89] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, Ch. Dorrer, C. Le Blanc, F. Salin, and P. Agostini. Optimizing high harmonic generation in absorbing gases: Model and experiment. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1668 (1999).
- [90] M. Lewenstein, P. Salieres, and A. L'Huillier. Phase of the atomic polarization in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A* **52**, 4747 (1995).
- [91] C. Heyl. *High-Order Harmonic Generation at 100 kHz Repetition Rate for Time-Resolved Two-Photon Photoemission*. Diplomarbeit Philipps-Universität Marburg (2010).
- [92] C.-T. Chiang, A. Blättermann, M. Huth, J. Kirschner, and W. Widdra. High-order harmonic generation at 4 MHz as a light source for time-of-flight photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 071116 (2012).
- [93] K. Varjú, Y. Mairesse, B. Carré, M.B. Gaarde, P. Johnsson, S. Kazamias, R. López-Martens, J. Mauritsson, K.J. Schafer, Ph. Balcou, A. L'Huillier, and P. Salieres. Frequency chirp of harmonic and attosecond pulses. *J. Mod. Opt.* **52**, 379 (2005).
- [94] C.G. Durfee, A.R. Rundquist, S. Backus, C. Herne, M.M. Murnane, and H.C. Kapteyn. Phase Matching of High-Order Harmonics in Hollow Waveguides. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2187 (1999).
- [95] S. Feng and H.G. Winful. Physical origin of the Gouy phase shift. *Opt. Lett.* **26**, 485 (2001).
- [96] F. Lindner, W. Stremme, M.G. Schätzel, F. Grasbon, G.G. Paulus, H. Walther, R. Hartmann, and L. Strüder. High-order harmonic generation at a repetition rate of 100 kHz. *Phys. Rev. A* **68**, 013814 (2003).
- [97] B. Feuerbacher and R.F. Willis. Photoemission and electron states at clean surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 169 (1976).
- [98] M. Wöhlecke and G. Borstel. Light-induced electron-spin polarization in cubic crystals. *Phys. Rev. B* **23**, 980 (1981).
- [99] W. Kuch and C.M. Schneider. Magnetic dichroism in valence band photoemission. *Rep. Prog. Phys.* **64**,(2) 147 (2001).
- [100] N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, P. Bruno, H. Gollisch, and R. Feder. Theory of two-electron photoemission from surfaces. *Solid State Commun.* **113**, 665 (2000).
- [101] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2: Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2015).

- [102] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2012).
- [103] N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk, S. Samarin, A. Morozov, F. Hillebrecht, J. Kirschner, and P. Bruno. One-photon two-electron transitions at surfaces in *Solid-State Photoemission and Related Methods: Theory and Experiment*. Editor: W. Schattke and M.A. Van Hove, chapter 10, pages 295–312. Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2003).
- [104] C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet, and D. Saint-James. Inelastic Effects in Photoemission: Microscopic Formulation and Qualitative Discussion. *Phys. Rev. B* **8**, 4552 (1973).
- [105] Y. Pavlyukh, M. Schüler, and J. Berakdar. Single- or double-electron emission within the Keldysh nonequilibrium Green's function and Feshbach projection operator techniques. *Phys. Rev. B* **91**, 155116 (2015).
- [106] W. Nolting, G. Geipel, and K. Ertl. Theory of Auger-electron and appearance-potential spectroscopy for interacting valence-band electrons. *Phys. Rev. B* **44**, 12197 (1991).
- [107] J. Hubbard. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **276**, 238 (1963).
- [108] Yb-Faserlasersystem, Impulse, Clark-MXR Inc., USA (2013).
- [109] K. Duncker. *Homo- und heterochirale kommensurate Molekülstrukturen in der Sexithiophen-Monolage auf einer Ag(001)-Oberfläche*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).
- [110] A. Höfer. *Laser-angeregte Photoemissions-Elektronenmikroskopie an oxidischen Oberflächen*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2012).
- [111] M. Kiel. *Time-Resolved Two-Photon Photoemission of NiO Ultra-Thin Films on Ag(001)*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2012).
- [112] J.-C. Diels and W. Rudolph. *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*. Acad. Press/Elsevier, Amsterdam [u.a.] (2006).
- [113] Achromatische Linse, LA1908-B-ML, Ø1", N-BK7,  $f = 500$  mm, Thorlabs Inc., USA (o. J.).
- [114] Dielektrischer Spiegel, 102920, Ø1", 0°, Multilagenspiegel, 1000nm, R>99,9%, LAYERTEC optische Beschichtungen GmbH, Deutschland (o. J.).
- [115] Dielektrischer Spiegel, 100375, Ø1", 45°, Multilagenspiegel, 1000nm, R>99,5%, LAYERTEC optische Beschichtungen GmbH, Deutschland (o. J.).
- [116] Verzögerungsplatte  $\lambda/2$ , RAC 5.2.15L, Ø1", Gangunterschied  $\pm 5600$ -1100nm, Bernhard Halle Nachf. GmbH, Deutschland (o. J.).
- [117] Achromatische Linse, AC254-050-B, Ø1",  $f = 50$  mm, Thorlabs Inc., USA (o. J.).
- [118] H. Haber. The torus grating. *J. Opt. Soc. Am.* **40**, 153 (1950).
- [119] MBS M-1 VUV Monochromator, 1200 Linie/mm, MB Scientific AB, Schweden (o. J.).
- [120] P.W. Milonni and J.H. Eberly. *Laser Physics*. John Wiley & Sons, Hoboken (2010).
- [121] Mikropipette aus Borosilikatglas, Ø=20-30  $\mu$ m, Hilgenberg GmbH, Deutschland (o. J.).
- [122] X.F. Li, A. L'Huillier, M. Ferray, L.A. Lompré, and G. Mainfray. Multiple-harmonic generation in rare gases at high laser intensity. *Phys. Rev. A* **39**, 5751 (1989).
- [123] S.-C. Hwang, R.D. Lein, and D.A. Morgan. Noble gases (2005).
- [124] Turbomolekularpumpe, HiPace 700, Pfeiffer Vacuum GmbH, Deutschland (o. J.).
- [125] Scrollpumpe, nXDS20i, Edwards Vacuum Engineering, GB (o. J.).

- 
- [126] Kompressor, R410.2-500MLG, Ausgangsdruck max. 10 bar, sera ComPress GmbH, Deutschland (o. J.).
- [127] Ausgleichsgefäß, Druckbereich -1 bis 10 bar, Volumen 8 l, Friedrich Wilhelm Heider GmbH, Deutschland (o. J.).
- [128] THEMIS 1000, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Deutschland (o. J.).
- [129] M.H. Berntsen, O. Götzberg, and O. Tjernberg. An experimental setup for high resolution 10.5 eV laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy using a time-of-flight electron analyzer. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 095113 (2011).
- [130] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki, and H. Schmidt-Böcking. Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3968 (2001).
- [131] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner. Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B* **63**, 115415 (2001).
- [132] G. Snell, M. Drescher, N. Müller, U. Heinzmann, U. Hergenhahn, and U. Becker. Spin-resolved electron spectroscopy of the xenon  $N_{4,5}$   $O_{2,3}$   $O_{2,3}$  Auger lines. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 2361 (1999).
- [133] G. Schönhense, A. Oelsner, O. Schmidt, G.H. Fecher, V. Mergel, O. Jagutzki, and H. Schmidt-Böcking. Time-of-flight photoemission electron microscopy - a new way to chemical surface analysis. *Surf. Sci.* **480**, 180 (2001).
- [134] Mikrokanalplatte, Photonics Media / Laurin Publishing Co., Inc., USA ( ).
- [135] 2D-Delay-Line-Detektor, 3D-DLD4040-150, Surface Concept GmbH, Deutschland (o. J.).
- [136] 12-Kanaldigitizer, Aquiris DC282 ASbus2, Keysight Technologies, Inc., USA (o. J.).
- [137] Schwellendiskriminator, NIM Model 715, Phillips Scientific, USA (o. J.).
- [138] Logikeinheit, NIM Model 754, Phillips Scientific, USA (o. J.).
- [139] Si-basierte Photodetektor, DET02-AFC, Thorlabs Inc., USA (o. J.).
- [140] Nuclear Instrumentation Modul-Standard (NIM-Standard) (2016).
- [141] Messprogramm entwickelt von Prof.Dr.J.Kirschner und Dr.M.Huth in LabVIEW2010 (National Instruments, USA) (2016).
- [142] Dynamischer Detektionsalgorithmus entwickelt von Prof.Dr.J.Kirschner (2016).
- [143] Programm zur Auswertung der Daten entwickelt von Dr.M.Huth, Dr.C.-T.Chiang und A.Trützscher in IGOR Pro mit Version 6.37 ( WaveMetrics, USA) (2017).
- [144] Simulationsprogramm zur Berechnung von Iontrajektorien in elektrischen Feldern, SIMION Version 8, Scientific Instrument Services, Inc., USA (o. J.).
- [145] D.W.O. Hedde. *Electrostatic lens systems*. CRC Press/Taylor & Francis Group, Boca Raton (2000).
- [146] R. Shantyr. *Scanning tunneling microscopy/scanning tunneling spectroscopy on growth, atomic and electronic structure of Co oxide and Mn oxide films on Ag(001)*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2004).
- [147] S. Großer. *Wachstum und lokale elektronische Struktur von ultra-dünnen NiO- und CoOSchichten auf einer Silberoberfläche*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2008).

- [148] A. Dhaka, D. Sander, H.L. Meyerheim, K. Mohseni, E. Soyka, J. Kirschner, W.A. Adeagbo, G. Fischer, A. Ernst, and W. Hergert. Stress and structure at the NiO/Ag(001) interface. *Phys. Rev. B* **84**, 195441 (2011).
- [149] K.L. Kostov, S. Polzin, S.K. Saha, O. Brovko, V. Stepanyuk, and W. Widdra. Surface-phonon dispersion of a NiO(100) thin film. *Phys. Rev. B* **87**, 235416 (2013).
- [150] K. Gillmeister. *Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an ultradünnen Nickeloxidschichten auf Silber(001)*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2014).
- [151] K.L. Kostov, F.O. Schumann, S. Polzin, D. Sander, and W. Widdra. NiO growth on Ag(001): A layer-by-layer vibrational study. *Phys. Rev. B* **94**, 075438 (2016).
- [152] P.H. Holloway. Thickness determination of ultrathin films by Auger electron spectroscopy. *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 1418 (1975).
- [153] D.W. Lynch and W.R. Hunter. Comments on the optical constants of metals in *Handbook of Optical Constants in Solids*. Editor: E.D. Palik, chapter Part II, pages 275–367. Acad. Press, Amsterdam [u.a.] (1997).
- [154] C. Martin and S. Bowyer. Quantum efficiency of opaque CsI photocathodes with channel electron multiplier arrays in the extreme and far ultraviolet. *Appl. Opt.* **21**, 4206 (1982).
- [155] F. Bordoni. Channel electron multiplier efficiency for 10–1000 eV electrons. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **97**, 405 (1971).
- [156] I. Velchev, W. Hogervorst, and W. Ubachs. Precision VUV spectroscopy of Ar I at 105 nm. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L511 (1999).
- [157] F. Brandi, I. Velchev, W. Hogervorst, and W. Ubachs. Vacuum-ultraviolet spectroscopy of Xe: Hyperfine splittings, isotope shifts, and isotope-dependent ionization energies. *Phys. Rev. A* **64**, 032505 (2001).
- [158] K.J. Schafer, B. Yang, L.F. DiMauro, and K.C. Kulander. Above threshold ionization beyond the high harmonic cutoff. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1599 (1993).
- [159] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and V.P. Krainov. Tunnelling ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field. *Sov. Phys. JETP* **46**, 1191 (1986).
- [160] S. Augst, D.D. Meyerhofer, D. Strickland, and S.-L. Chin. Laser ionization of noble gases by Coulomb-barrier suppression. *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 858 (1991).
- [161] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2014).
- [162] A. Mikkelsen, J. Schwenke, T. Fordell, G. Luo, K. Klünder, E. Hilner, N. Anttu, A.A. Zakharov, E. Lundgren, J. Mauritsson, J.N. Andersen, H.Q. Xu., and A. L’Huillier. Photoemission electron microscopy using extreme ultraviolet attosecond pulse trains. *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 123703 (2009).
- [163] G.L. Dakovski, Y. Li, T. Durakiewicz, and G. Rodriguez. Tunable ultrafast extreme ultraviolet source for time-and angle-resolved photoemission spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 073108 (2010).
- [164] S.H. Chew, F. Süßmann, C. Späth, A. Wirth, J. Schmidt, S. Zherebtsov, A. Guggenmos, A. Oelsner, N. Weber, J. Kapaldo, A. Gliserin, M.I. Stockman, M.F. Kling, and U. Kleineberg. Time-of-flight-photoelectron emission microscopy on plasmonic structures using attosecond extreme ultraviolet pulses. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 051904 (2012).
- [165] B. Frietsch, R. Carley, K. Döbrich, C. Gahl, M. Teichmann, O. Schwarzkopf, Ph. Wernet, and M. Weinelt. A high-order harmonic generation apparatus for time-and angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 075106 (2013).
- [166] X.J. Zhou, B. Wannberg, W.L. Yang, V. Brouet, Z. Sun, J.F. Douglas, D. Dessau, Z. Hussain, and Z.-X. Shen. Space charge effect and mirror charge effect in photoemission spectroscopy. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **142**, 27 (2005).



- 
- [167] A. Locatelli, T.O. Mentes, M.Á. Niño, and E. Bauer. Image blur and energy broadening effects in XPEEM. *Ultramicroscopy* **111**, 1447 (2011).
- [168] Th. Schmidt, A. Sala, H. Marchetto, E. Umbach, and H.-J. Freund. First experimental proof for aberration correction in XPEEM: Resolution, transmission enhancement, and limitation by space charge effects. *Ultramicroscopy* **126**, 23 (2013).
- [169] S. Passlack, S. Mathias, O. Andreyev, D. Mittnacht, M. Aeschlimann, and M. Bauer. Space charge effects in photoemission with a low repetition, high intensity femtosecond laser source. *J. Appl. Phys.* **100**, 024912 (2006).
- [170] P.S. Kirchmann, L. Rettig, D. Nandi, U. Lipowski, M. Wolf, and U. Bovensiepen. A time-of-flight spectrometer for angle-resolved detection of low energy electrons in two dimensions. *Appl. Phys. A* **91**, 211 (2008).
- [171] J. Graf, S. Hellmann, C. Jozwiak, C.L. Smallwood, Z. Hussain, R.A. Kaindl, L. Kipp, K. Rossnagel, and A. Lanzara. Vacuum space charge effect in laser-based solid-state photoemission spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **107**, 014912 (2010).
- [172] J.P. Long, B.S. Itchkawitz, and M.N. Kabler. Photoelectron spectroscopy of laser-excited surfaces by synchrotron radiation. *J. Opt. Soc. Am. B* **13**, 201 (1996).
- [173] S. Hellmann, K. Rossnagel, M. Marczyński-Bühlow, and L. Kipp. Vacuum space-charge effects in solid-state photoemission. *Phys. Rev. B* **79**, 035402 (2009).
- [174] R.B. Cairns and J.A.R. Samson. Metal Photocathodes as Secondary Standards for Absolute Intensity Measurements in the Vacuum Ultraviolet. *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 1568 (1966).
- [175] A. Blättermann, C.-T. Chiang, and W. Widdra. Atomic line emission and high-order harmonic generation in argon driven by 4-MHz sub- $\mu$  J laser pulses. *Phys. Rev. A* **89**, 043404 (2014).
- [176] R.M. Tromp, Y. Fujikawa, J.B. Hannon, A.W. Ellis, A. Berghaus, and O. Schaff. A simple energy filter for low energy electron microscopy/photoelectron emission microscopy instruments. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 314007 (2009).
- [177] R. Haight and D.R. Peale. Tunable photoemission with harmonics of subpicosecond lasers. *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 1853 (1994).
- [178] P. Siffalovic, M. Drescher, M. Spieweck, T. Wiesenthal, Y.C. Lim, R. Weidner, A. Elizarov, and U. Heinzmann. Laser-based apparatus for extended ultraviolet femtosecond time-resolved photoemission spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 30 (2001).
- [179] G. Tsilimis, J. Kutzner, and H. Zacharias. Resonance in the  $1\pi$  photoemission cross-section of CO on Pt (111) measured by high harmonic radiation. *Surf. Sci.* **528**, 171 (2003).
- [180] S. Hädrich, J. Rothhardt, M. Krebs, F. Tavella, A. Willner, J. Limpert, and A. Tünnermann. High harmonic generation by novel fiber amplifier based sources. *Optics express* **18**, 20242 (2010).
- [181] E. Magerl, S. Neppel, A.L. Cavalieri, E.M. Bothschafter, M. Stanislowski, Th. Uphues, M. Hofstetter, U. Kleineberg, J.V. Barth, D. Menzel, F. Krausz, R. Ernstorfer, R. Kienberger, and P. Feulner. A flexible apparatus for attosecond photoelectron spectroscopy of solids and surfaces. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 063104 (2011).
- [182] T. Rohwer, S. Hellmann, M. Wiesenmayer, C. Sohr, A. Stange, B. Slomski, A. Carr, Y. Liu, L.M. Avila, M. Källäne, S. Mathias, L. Kipp, K. Rossnagel, and M. Bauer. Collapse of long-range charge order tracked by time-resolved photoemission at high momenta. *Nature* **471**, 490 (2011).
- [183] P. Wernet, J. Gaudin, K. Godehusen, O. Schwarzkopf, and W. Eberhardt. Femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy with a vacuum-ultraviolet photon source based on laser high-order harmonic generation. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 063114 (2011).
- [184] M. Ibek, T. Leitner, A. Erko, A. Firsov, and P. Wernet. Monochromatizing and focussing femtosecond high-order harmonic radiation with one optical element. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 103102 (2013).

- [185] P. Rudawski, C.M. Heyl, F. Brizuela, J. Schwenke, A. Persson, E. Mansten, R. Rakowski, L. Rading, F. Campi, B. Kim, P. Johnsson, and A. L'Huillier. A high-flux high-order harmonic source. *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 073103 (2013).
- [186] S. Eich, A. Stange, A.V. Carr, J. Urbancic, T. Popmintchev, M. Wiesenmayer, K. Jansen, A. Rufing, S. Jakobs, T. Rohwer, S. Hellmann, C. Chen, P. Matyba, L. Kipp, K. Rossnagel, M. Bauer, M.M. Murnane, H.C. Kapteyn, S. Mathias, and M. Aeschlimann. Time- and angle-resolved photoemission spectroscopy with optimized high-harmonic pulses using frequency-doubled Ti: Sapphire lasers. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 231 (2014).
- [187] S. Hädrich, A. Klenke, J. Rothhardt, M. Krebs, A. Hoffmann, O. Pronin, V. Pervak, J. Limpert, and A. Tünnermann. High photon flux table-top coherent extreme-ultraviolet source. *Nature Photonics* **8**, 779 (2014).
- [188] F. Emaury, A. Diebold, C.J. Saraceno, and U. Keller. Compact extreme ultraviolet source at megahertz pulse repetition rate with a low-noise ultrafast thin-disk laser oscillator. *Optica* **2**, 980 (2015).
- [189] R. Klas, S. Demmler, M. Tschernajew, S. Hädrich, Y. Shamir, A. Tünnermann, J. Rothhardt, and J. Limpert. Table-top milliwatt-class extreme ultraviolet high harmonic light source. *Optica* **3**, 1167 (2016).
- [190] G. Liu, G. Wang, Y. Zhu, H. Zhang, G. Zhang, X. Wang, Y. Zhou, W. Zhang, H. Liu, L. Zhao, J. Meng, X. Dong, Chen C., Z. Xu, and X.J. Zhou. Development of a vacuum ultraviolet laser-based angle-resolved photoemission system with a superhigh energy resolution better than 1meV. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 023105 (2008).
- [191] J. Boulet, Y. Zaouter, J. Limpert, S. Petit, Y. Mairesse, B. Fabre, J. Higuët, E. Mével, E. Constant, and E. Cormier. High-order harmonic generation at a megahertz-level repetition rate directly driven by an ytterbium-doped-fiber chirped-pulse amplification system. *Opt. Lett.* **34**, 1489 (2009).
- [192] Z. Zhao and Y. Kobayashi. Ytterbium fiber-based, 270 fs, 100 W chirped pulse amplification laser system with 1 MHz repetition rate. *Appl. Phys. Express* **9**, 012701 (2015).
- [193] R. Wehlitz, L.S. Pibida, J.C. Levin, and I.A. Sellin. Angle-resolving electron-electron coincidence setup. *Review of scientific Instruments* **70**, 1978 (1999).
- [194] L. Moreschini, G. Ghiringhelli, K. Larsson, U. Veit, and N.B. Brookes. A time-of-flight-Mott apparatus for soft x-ray spin resolved photoemission on solid samples. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 033905 (2008).
- [195] C. Jozwiak, J. Graf, G. Lebedev, N. Andresen, A.K. Schmid, A.V. Fedorov, F. El Gabaly, W. Wan, A. Lanzara, and Z. Hussain. A high-efficiency spin-resolved photoemission spectrometer combining time-of-flight spectroscopy with exchange-scattering polarimetry. *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053904 (2010).
- [196] K. Holldack, R. Ovsyannikov, P. Kuske, R. Müller, A. Schälicke, M. Scheer, M. Gorgoi, D. Kühn, T. Leitner, S. Svensson, N. Mårtensson, and A. Föhlisch. Single bunch X-ray pulses on demand from a multi-bunch synchrotron radiation source. *Nat. Comm.* **5**, 4010 (2014).
- [197] D. F Förster, B. Lindenau, M. Leyendecker, F. Janssen, C. Winkler, F.O. Schumann, J. Kirschner, K. Holldack, and A. Föhlisch. Phase-locked MHz pulse selector for x-ray sources. *Opt. Lett.* **40**, 2265 (2015).
- [198] M. Bauer. Femtosecond ultraviolet photoelectron spectroscopy of ultra-fast surface processes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R253 (2005).
- [199] J. Peatross and D.D. Meyerhofer. Intensity-dependent atomic-phase effects in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A* **52**, 3976 (1995).
- [200] K. Sala, G. Kenney-Wallace, and G. Hall. CW autocorrelation measurements of picosecond laser pulses. *IEEE J. Quant. Electron.* **16**, 990 (1980).

- [201] P. Villorresi. On the optical analysis of the ray path-lengths in the diffraction of femtosecond XUV and soft X-ray pulses. *Laser Part. Beams* **18**, 529 (2000).
- [202] L. Nugent-Glandorf, M. Scheer, D.A. Samuels, V. Bierbaum, and S.R. Leone. A laser-based instrument for the study of ultrafast chemical dynamics by soft x-ray-probe photoelectron spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 1875 (2002).
- [203] R. Haight, J. Bokor, J. Stark, R.H. Storz, R.R. Freeman, and P.H. Bucksbaum. Picosecond time-resolved photoemission study of the InP (110) surface. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1302 (1985).
- [204] H. Petek and S. Ogawa. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. *Prog. Surf. Sci.* **56**, 239 (1997).
- [205] H.E. Elsayed-Ali, T.B. Norris, M.A. Pessot, and G.A. Mourou. Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1212 (1987).
- [206] W. Widdra, D. Bröcker, T. Gießel, I.V. Hertel, W. Krüger, A. Liero, F. Noack, V. Petrov, D. Pop, P.M. Schmidt, R. Werber, I. Will, and B. Winter. Time-resolved core level photoemission: surface photovoltage dynamics of the SiO<sub>2</sub>/Si (100) interface. *Surf. Sci.* **543**, 87 (2003).
- [207] D. Bröcker, T. Gießel, and W. Widdra. Charge carrier dynamics at the SiO<sub>2</sub>/Si(100) surface: a time-resolved photoemission study with combined laser and synchrotron radiation. *Chem. Phys.* **299**, 247 (2004).
- [208] J. Rothhardt, M. Krebs, S. Hädrich, S. Demmler, J. Limpert, and A. Tünnermann. Absorption-limited and phase-matched high harmonic generation in the tight focusing regime. *New J. Phys.* **16**, 033022 (2014).
- [209] S. Kazamias, S. Daboussi, O. Guilbaud, K. Cassou, D. Ros, B. Cros, and G. Maynard. Pressure-induced phase matching in high-order harmonic generation. *Phys. Rev. A* **83**, 063405 (2011).
- [210] W.F. Chan, G. Cooper, X. Guo, G.R. Burton, and C.E. Brion. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. III. The photoabsorption of argon, krypton, and xenon. *Phys. Rev. A* **46**, 149 (1992).
- [211] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 4: Spezielle Relativitätstheorie Thermodynamik*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2013).
- [212] L.A. Lompré, A. L'Huillier, M. Ferray, P. Monot, G. Mainfray, and C. Manus. High-order harmonic generation in xenon: intensity and propagation effects. *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 754 (1990).
- [213] A.A. Ünal, C. Tusche, S. Ouazi, S. Wedekind, C.-T. Chiang, A. Winkelmann, D. Sander, J. Henk, and J. Kirschner. Hybridization between the unoccupied Shockley surface state and bulk electronic states on Cu(111). *Phys. Rev. B* **84**, 073107 (2011).
- [214] D. Venus. Interrelation of magnetic-dichroism effects seen in the angular distribution of photoelectrons from surfaces. *Phys. Rev. B* **49**, 8821 (1994).
- [215] He-Gasentladungslampe und Monochromator, VUV5k, Scienta Omicron GmbH, Deutschland (2017).
- [216] B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard, and J. Kirschner. Development of a momentum microscope for time resolved band structure imaging. *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 053702 (2008).
- [217] C. Tusche, A. Krasnyuk, and J. Kirschner. Spin resolved bandstructure imaging with a high resolution momentum microscope. *Ultramicroscopy* **159**, 520 (2015).
- [218] H.J. Elmers, R. Wallauer, M. Liebmann, J. Kellner, M. Morgenstern, R.N. Wang, J.E. Boschker, R. Calarco, O. Rader, D. Kutnyakhov, S.V. Chernov, K. Medjanik, C. Tusche, M. Ellguth, H. Volfova, J. Braun, J. Minar, H. Ebert, and G. Schönhense. Spin Mapping of Surface and Bulk Rashba States in Ferroelectric a-GeTe (111) Films. *ArXiv* 1512.01363 (2015).

- [219] S.V. Chernov, K. Medjanik, C. Tusche, D. Kutnyakhov, S.A. Nepijko, A. Oelsner, J. Braun, J. Minár, S. Borek, H. Ebert, H.J. Elmers, J. Kirschner, and G. Schönhense. Anomalous d-like surface resonances on Mo(110) analyzed by time-of-flight momentum microscopy. *Ultramicroscopy* **159**, 453 (2015).
- [220] E. Bauer. The resolution of the low energy electron reflection microscope. *Ultramicroscopy* **17**,(1) 51 (1985).
- [221] E. Bauer. Low energy electron microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 895 (1994).
- [222] U. Becker and B. Langer. Correlation and coherence phenomena studied by photoelectron spectroscopy. *Nucl. Inst. Methods A* **601**, 78 (2009).
- [223] G. Schönhense, K. Medjanik, C. Tusche, M. de Loos, B. van der Geer, M. Scholz, F. Hieke, N. Gerken, J. Kirschner, and W. Wurth. Correction of the deterministic part of space - charge interaction in momentum microscopy of charged particles. *Ultramicroscopy* **159**, 488 (2015).
- [224] METIS, SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Deutschland (2017).
- [225] E. Weigold and I. McCarthy. *Electron momentum spectroscopy*. Springer Science & Business Media, Berlin [u.a.] (2012).
- [226] M. Volkel and W. Sandner. Optimisation of electron energy analysers for application in coincidence experiments. *J. Phys. E* **16**, 456 (1983).
- [227] T. Schneider, P.L. Chocian, and J.M. Rost. Separation and identification of dominant mechanisms in double photoionization. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 073002 (2002).
- [228] F.O. Schumann. Double photoemission on NiO, CoO, and Ag. unveröffentlicht (2016).
- [229] J.L. Wiza. Microchannel plate detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **162**, 587 (1979).
- [230] S. Voss. *Koinzidente Photoelektronenspektroskopie an Supraleitern*. Dissertation Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main (2011).
- [231] L. Behnke. *Electron Pair Emission from NiO and Metal Surfaces*. Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2014).
- [232] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann, and N.V. Smith. Effective mass of image-potential states. *Phys. Rev. B* **35**, 975 (1987).
- [233] K. Duncker, M. Kiel, and W. Widdra. Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Ag(001). *Surf. Sci.* **606**, L87 (2012).
- [234] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, and W. Steinmann. Hydrogenic image-potential states: A critical examination. *Phys. Rev. B* **33**, 5241 (1986).
- [235] J. H. McGuire, N. Berrah, R. J. Bartlett, J. A.R. Samson, John A Tanis, C Lewis Cocke, and Alfred S Schlachter. The ratio of cross sections for double to single ionization of helium by high energy photons and charged particles. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **28**, 913 (1995).
- [236] R. Dorner, T. Weber, M. Weckenbrock, A. Staudte, M. Hattass, R. Moshhammer, J. Ullrich, and H. Schmidt-Bocking. Multiple ionization in strong laser fields. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* **48**, 1 (2002).
- [237] T.A. Carlson. Double electron ejection resulting from photo-ionization in the outermost shell of He, Ne, and Ar, and its relationship to electron correlation. *Phys. Rev.* **156**, 142 (1967).
- [238] F.W. Byron Jr and C.J. Joachain. Multiple ionization processes in helium. *Phys. Rev.* **164**, 1 (1967).
- [239] T. Schneider and J.-M. Rost. Double photoionization of two-electron atoms based on the explicit separation of dominant ionization mechanisms. *Phys. Rev. A* **67**, 062704 (2003).

- [240] J.A.R. Samson, W.C. Stolte, Z.-X. He, J.N. Cutler, Y. Lu, and R.J. Bartlett. Double photoionization of helium. *Phys. Rev. A* **57**, 1906 (1998).
- [241] U. Fano. Correlations of two excited electrons. *Rep. Prog. Phys.* **46**, 97 (1983).
- [242] P. Lablanquie, K. Ito, P. Morin, I. Nenner, and J.H.D. Eland. One photon double ionization of helium: threshold behaviour. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **16**, 77 (1990).
- [243] H. Lebius, H.R. Koslowski, K. Wiesemann, and B.A. Huber. Threshold Behaviour of Electron Impact Ionisation Cross Sections for Rare Gas Atoms. *Ann. Phys. (Leipzig)* **503**, 103 (1991).
- [244] J.B. Bluett, D. Lukic, S.B. Whitfield, and R. Wehlitz. Double photoionization near threshold. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **241**, 114 (2005).
- [245] R. Wehlitz, P.N. Juranić, and D.V. Lukić. Double photoionization of magnesium from threshold to 54 eV photon energy. *Phys. Rev. A* **78**, 033428 (2008).
- [246] T. Pattard. A shape function for single-photon multiple ionization cross sections. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **35**, L207 (2002).
- [247] J.H. McGuire. Double ionization of helium by protons and electrons at high velocities. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1153 (1982).
- [248] J.M. Rost and T. Pattard. Analytical parametrization for the shape of atomic ionization cross sections. *Phys. Rev. A* **55**, R5 (1997).
- [249] Z.-X. Shen, R.S. List, D.S. Dessau, B.O. Wells, O. Jepsen, A.J. Arko, R. Bartlett, C.K. Shih, F. Parmigiani, J.C. Huang, and P.A.P. Lindberg. Electronic structure of NiO: Correlation and band effects. *Phys. Rev. B* **44**, 3604 (1991).
- [250] V.M. Silkin, P. Lazić, N. Došlić, H. Petek, and B. Gumhalter. Ultrafast electronic response of Ag(111) and Cu(111) surfaces: From early excitonic transients to saturated image potential. *Phys. Rev. B* **92**, 155405 (2015).
- [251] T.D. Thomas. Transition from adiabatic to sudden excitation of core electrons. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 417 (1984).
- [252] A. Reinköster, S. Korica, G. Prümper, J. Viefhaus, K. Godehusen, O. Schwarzkopf, M. Mast, and U. Becker. The photoionization and fragmentation of C<sub>60</sub> in the energy range 26–130 eV. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **37**, 2135 (2004).
- [253] S. Walter, V. Blum, L. Hammer, S. Müller, K. Heinz, and M. Giesen. The role of an energy-dependent inner potential in quantitative low-energy electron diffraction. *Surf. Sci.* **458**, 155 (2000).
- [254] I. Kostanovskiy, F.O. Schumann, Y. Aliaev, Z. Wei, and J. Kirschner. Core-resonant double photoemission from palladium films. *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 015601 (2015).
- [255] V.I. Anisimov, J. Zaanen, and O.K. Andersen. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [256] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R.M. Metzger. Why are some oxides metallic, while most are insulating? *Physica C* **182**, 351 (1991).
- [257] G. Lee and S.-J. Oh. Electronic structures of NiO, CoO, and FeO studied by 2p core-level x-ray photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B* **43**, 14674 (1991).
- [258] J. Hugel and M. Kamal. Electronic ground state of MnO, FeO, CoO and NiO within the LSDA + U approximation. *Solid State Commun.* **100**, 457 (1996).
- [259] W.E. Pickett, S.C. Erwin, and E.C. Ethridge. Reformulation of the LDA + U method for a local-orbital basis. *Phys. Rev. B* **58**, 1201 (1998).
- [260] R. Eder. Correlated band structure of NiO, CoO, and MnO by variational cluster approximation. *Phys. Rev. B* **78**, 115111 (2008).

- [261] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, and F. Bechstedt. Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys. Rev. B* **79**, 235114 (2009).
- [262] H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler. First-principles modeling of localized  $d$  states with the  $GW@LDA + U$  approach. *Phys. Rev. B* **82**, 045108 (2010).
- [263] B.-C. Shih, Y. Zhang, W. Zhang, and P. Zhang. Screened Coulomb interaction of localized electrons in solids from first principles. *Phys. Rev. B* **85**, 045132 (2012).
- [264] R. Sakuma and F. Aryasetiawan. First-principles calculations of dynamical screened interactions for the transition metal oxides  $MO$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ ). *Phys. Rev. B* **87**, 165118 (2013).
- [265] C.J. Powell. Solid-state and atomic features in the valence-band Auger spectra of copper, silver, and gold. *Solid State Commun.* **26**, 557 (1978).
- [266] E. Şaşıoğlu, C. Friedrich, and S. Blügel. Effective Coulomb interaction in transition metals from constrained random-phase approximation. *Phys. Rev. B* **83**, 121101 (2011).
- [267] M. Iwan, F.J. Himpsel, and D.E. Eastman. Two-Electron Resonance at the  $3p$  Threshold of Cu and Ni. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1829 (1979).
- [268] W.-D. Schöne and W. Ekardt. Transient excitonic states in noble metals and Al. *Phys. Rev. B* **65**, 113112 (2002).
- [269] X. Cui, C. Wang, A. Argondizzo, S. Garrett-Roe, B. Gumhalter, and H. Petek. Transient excitons at metal surfaces. *Nat. Phys.* **10**, 505 (2014).
- [270] R. J. Cole, C. Verdozzi, M. Cini, and P. Weightman. Off-site interactions in the CVV Auger spectrum of noble metals: A study of silver. *Phys. Rev. B* **49**, 13329 (1994).
- [271] D.A. Arena, R.A. Bartynski, R.A. Nayak, A.H. Weiss, and S.L. Hulbert. Line shape of the Ag  $M_{4,5}VV$  Auger spectra measured by Auger-photoelectron coincidence spectroscopy. *Phys. Rev. B* **63**, 155102 (2001).
- [272] N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, and P. Bruno. Double photoemission from the surface state of Cu(111). *Surf. Sci.* **507**, 229 (2002).
- [273] N.v. Schwartzberg. *Zwei-Elektronen-Photoemission an Festkörperoberflächen*. Diplomarbeit Universität Duisburg-Essen (2005).
- [274] F.O. Schumann. Kooperation in der Programm-Entwicklung zur Abschätzung der Zwei-Teilchen-Zustandsdichte (2016). unveröffentlicht.
- [275] J. Henk. Energie- und impuls aufgelöste Ein-Teilchen-Zustandsdichte für Ag entlang  $\overline{\Gamma X}$ . unveröffentlicht (2012).
- [276] F. Giebels, H. Gollisch, and R. Feder. Positron-induced emission of electron-positron pairs from solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 355002 (2009).
- [277] N. Fominykh and J. Berakdar. Bulk-and surface-state two-electron photoemission from Cu(111). *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **161**, 125 (2007).
- [278] Van der Marel, D., and G.A. Sawatzky. Electron-electron interaction and localization in  $d$  and  $f$  transition metals. *Phys. Rev. B* **37**, 10674 (1988).
- [279] J. Mitroy, M.S. Safronova, and C.W. Clark. Theory and applications of atomic and ionic polarizabilities. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **43**, 202001 (2010).
- [280] Z. Yi, Y. Ma, M. Rohlfing, V.M. Silkin, and E.V. Chulkov. Quasiparticle band structures and lifetimes in noble metals using Gaussian orbital basis sets. *Phys. Rev. B* **81**, 125125 (2010).
- [281] R. Nyholm, K. Helenelund, B. Johansson, and S.-E. Hörnström. Transition from bandlike to quasiautomatic behavior in the  $N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$  Auger spectra of iridium, platinum, and gold. *Phys. Rev. B* **34**, 675 (1986).

- [282] E. Antonides, E.C. Janse, and G.A. Sawatzky. LMM Auger spectra of Cu, Zn, Ga, and Ge. I. Transition probabilities, term splittings, and effective Coulomb interaction. *Phys. Rev. B* **15**, 1669 (1977).
- [283] P.-O. Löwdin. The historical development of the electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem* **55**, 77 (1995).
- [284] D. Pines. A collective description of electron interactions: IV. Electron interaction in metals. *Phys. Rev.* **92**, 626 (1953).
- [285] A. Alkauskas, S.D. Schneider, C. Hébert, S. Sagmeister, and C. Draxl. Dynamic structure factors of Cu, Ag, and Au: Comparative study from first principles. *Phys. Rev. B* **88**, 195124 (2013).
- [286] L.K. Jordan and E.J. Scheibner. Characteristic energy loss spectra of copper crystals with surfaces described by LEED. *Surf. Sci.* **10**, 373 (1968).
- [287] L.H. Jenkins and M.F. Chung. The energy spectrum of back-scattered electrons and characteristic loss and gain phenomena of the Cu(111). *Surf. Sci.* **26**, 151 (1971).
- [288] R. Wehlitz, F. Heiser, O. Hemmers, B. Langer, A. Menzel, and U. Becker. Electron-energy and angular distributions in the double photoionization of helium. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3764 (1991).
- [289] D. Proulx and R. Shakeshaft. Double ionization of helium by a single photon with energy 89-140 eV. *Phys. Rev. A* **48**, R875 (1993).
- [290] R. Doerner, J.M. Feagin, C.L. Cocke, H. Bräuning, O. Jagutzki, M. Jung, E.P. Kanter, H. Khemliche, S. Kravis, V. Mergel, M.H. Prior, H. Schmidt-Böcking, L. Spielberger, J. Ullrich, M. Unverzagt, and T. Vogt. Fully differential cross sections for double photoionization of He measured by recoil ion momentum spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1024 (1996).
- [291] H. Bräuning, R. Dörner, C.L. Cocke, M.H. Prior, B. Krässig, A. Bräuning-Demian, K. Carnes, S. Dreuil, V. Mergel, P. Richard, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. Recoil ion and electronic angular asymmetry parameters for photo double ionization of helium at 99 eV. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **30**, L649 (1997).
- [292] K. Gürlebeck, K. Habetha, and W. Sprössig. *Funktionentheorie in der Ebene und im Raum*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (2006).
- [293] C.N. Yang. On the angular distribution in nuclear reactions and coincidence measurements. *Phys. Rev.* **74**, 764 (1948).
- [294] G. Witte, P. Senet, and J.P. Toennies. Helium-atom-scattering study of the structure and phonons of the NiO(100) and CoO(100) surfaces. *Phys. Rev. B* **58**, 13264 (1998).
- [295] S. Otto and T. Fauster. Two-photon photoemission from CoO layers on Ir(100). *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 055001 (2016).
- [296] J. Szuber. Electronic properties of the NiO(100) surface after thermal cleaning in ultrahigh vacuum. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **34**, 337 (1984).
- [297] J.M. McKay and V.E. Henrich. Surface electronic structure of NiO: defect states, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> O interactions. *Phys. Rev. B* **32**, 6764 (1985).
- [298] H. Kuhlenbeck, G. Odörfer, R. Jaeger, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, c. Scharfshwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, and Neumann M. Molecular adsorption on oxide surfaces: Electronic structure and orientation of NO on NiO (100)/Ni (100) and on NiO (100) as determined from electron spectroscopies and ab initio cluster calculations. *Phys. Rev. B* **43**,(3) 1969 (1991).
- [299] H.A.E. Hagelin-Weaver, J.F. Weaver, G.B. Hoflund, and G.N. Salaita. Electron energy loss spectroscopic investigation of Ni metal and NiO before and after surface reduction by Ar<sup>+</sup> bombardment. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **134**, 139 (2004).
- [300] G. Schön. ESCA Studies of Ag, Ag<sub>20</sub> and AgO. *Acta Chem. Scand.* **27**, 24 (1973).

- [301] A.N. Mansour. Copper Mg  $K\alpha$  XPS Spectra from the Physical Electronics Model 5400 Spectrometer. *Surf. Sci. Spectra* **3**, 202 (1994).
- [302] S. Hüfner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert, H. Schmitt, M. Neumann, and S. Witzel. The electronic structure of NiO investigated by photoemission spectroscopy. *Solid State Commun.* **80**, 869 (1991).
- [303] M. Heiler, A. Chassé, K.-M. Schindler, M. Hollering, and H. Neddermeyer. Electronic and geometric structure of thin CoO(100) films studied by angle-resolved photoemission spectroscopy and Auger electron diffraction. *Surf. Sci.* **454**, 36 (2000).
- [304] J. Kuneš, V. I. Anisimov, S. L. Skornyakov, A. V. Lukoyanov, and D. Vollhardt. NiO: Correlated Band Structure of a Charge-Transfer Insulator. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 156404 (2007).
- [305] T. Cai, H. Han, Y. Yu, T. Gao, J. Du, and L. Hao. Study on the ground state of NiO: The LSDA (GGA)+ U method. *Physica B: Condensed Matter* **404**, 89 (2009).
- [306] A. Schrön, M. Granovskij, and F. Bechstedt. Influence of on-site Coulomb interaction U on properties of MnO(001) $2\times 1$  and NiO(001) $2\times 1$  surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 094006 (2013).
- [307] J. Bała, A.M. Oleś, and J. Zaanen. Zhang-Rice localization, quasiparticle dispersions, and the photoemission of NiO. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2600 (1994).
- [308] J. Bała, A.M. Oleś, and J. Zaanen. Origin of band and localized electron states in photoemission of NiO. *Phys. Rev. B* **61**, 13573 (2000).
- [309] E.Z. Kurmaev, R.G. Wilks, A. Moewes, L.D. Finkelstein, S.N. Shamin, and J. Kuneš. Oxygen x-ray emission and absorption spectra as a probe of the electronic structure of strongly correlated oxides. *Phys. Rev. B* **77**, 165127 (2008).
- [310] E.J. McGuire. Atomic M-shell Coster-Kronig, auger, and radiative rates, and fluorescence yields for Ca-Th. *Phys. Rev. A* **5**, 1043 (1972).
- [311] G. Wendin. *Breakdown of the One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra*. Springer-Verlag, Berlin [u.a.] (1981).
- [312] M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin. Revisiting the valence-band and core-level photoemission spectra of NiO. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 206401 (2008).
- [313] M. Cini. Two hole resonances in the XVV Auger spectra of solids. *Solid State Commun.* **24**, 681 (1977).
- [314] G.A. Sawatzky. Quasiatomic Auger spectra in narrow-band metals. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 504 (1977).
- [315] D.E. Eastman, J.K. Cashion, and A.C. Switendick. Photoemission studies of energy levels in the palladium-hydrogen system. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 35 (1971).
- [316] M. Takahashi and J.-I. Igarashi. Local approach to electronic excitations in MnO, FeO, CoO, and NiO. *Phys. Rev. B* **54**, 13566 (1996).
- [317] F. Parmigiani and L. Sangaletti. Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **98**, 287 (1999).
- [318] R. Rausch and M. Potthoff. Multiplons in the two-hole excitation spectra of the one-dimensional Hubbard model. *New J. Phys.* **18**, 023033 (2016).
- [319] K. Akimoto, Y. Sakisaka, M. Nishijima, and M. Onchi. Electron energy-loss spectroscopy of UHV-cleaved NiO(100), CoO(100), and UHV-cracked MnO clean surfaces. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11**, 2535 (1978).



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich gemäß §5 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultät II - Chemie, Physik, Mathematik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016, die vorliegende Dissertation

## **Photoemission und Doppelphotoemission an Metallen und Oxiden mittels Erzeugung hoher Harmonischer**

selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und nur die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommen sind, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht. Diese Arbeit wurde weder in gleicher oder ähnlicher Form im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt, noch veröffentlicht.

Halle (Saale), 25. November 2017

Andreas Trützscher

# Lebenslauf

## Persönliche Informationen

Name	Andreas Trützscher
Geburtsdatum	18.05.1987
Geburtsort	Halle (Saale)

## Ausbildung

2013 – 2017	Promotion (Dr. rer. nat.) in der Gruppe von Prof. Dr. W. Widdra am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Promotion <i>Photoemission und Doppelphotoemission an Metallen und Oxiden mittels Erzeugung hoher Harmonischer</i>
2010 – 2012	Master of Science (Master Sc.) in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Masterarbeit <i>Strukturelle und lokale piezoelektrische Charakterisierung von magnetrongesputterten Bariumtitanat-Schichten auf Pt</i>
2007 – 2010	Bachelor of Science (Bachelor Sc.) in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Bachelorarbeit <i>Beschreibung des elektronischen Transports mit Hilfe der Nichtgleichgewichts-Green-Funktion</i>
2006 – 2007	Zivildienst im Martha-Maria-Krankenhaus Halle-Dörlau GmbH
2000 – 2006	Allgemeine Hochschulreife Christian-Wolff-Gymnasium/Gymnasium im Bildungszentrum
1998 – 1999	Heinrich-Heine-Ganztagsschule
1993 – 1997	Grundschule Dörlau

# Publikationsliste

- A. Trützscher, M. Huth, C.-T. Chiang, R. Kamrta, F.O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra  
*Band-resolved double photoemission spectroscopy on correlated valence electron pairs in metals*  
Phys. Rev. Lett., **118**, 136401 (2017)
- C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trützscher, F.O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra  
*Efficient and tunable high-order harmonic light sources for photoelectron spectroscopy at surfaces*  
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena **200**, 15 (2015)
- C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trützscher, M. Kiel, F. O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra  
*Boosting laboratory photoelectron spectroscopy by megahertz high-order harmonics*  
New J. Phys. **17**, 013035 (2015)
- M. Huth, C.-T. Chiang, A. Trützscher, F. O. Schumann, J. Kirschner, and W. Widdra  
*Electron pair emission detected by time-of-flight spectrometers: recent progress*  
App. Phys. Lett. **104**, 061602 (2014)

Halle (Saale), 25. November 2017

# Danksagung

Zum Abschluss möchte ich all den Personen danken, die mir beim Erstellen der Arbeit geholfen haben. Ich danke

- Herrn Prof. Dr. W. Widdra für die Chance neben den Doppelphotoemissionsexperimenten die VUV-Lichtquelle mitentwickeln und aufbauen zu dürfen. Neben den vielen fachlichen Diskussionen möchte ich mich in gleichem Maße für die angenehme und vertrauensvolle Arbeitsatmosphäre bedanken.
- Herrn Dr. F. O. Schumann und Herrn Prof. Dr. J. Kirschner für die Möglichkeit, die beiden Flugzeitspektrometer nutzen zu können, und für alle Diskussionen rundum das Gebiet der Doppelphotoemission.
- Herrn Dr. C.-T. Chiang und Herrn Dr. M. Huth für die vielen Stunden im Labor bzw. Büro. Ob nun am Lasertisch oder an der Kapillare, ob beim Programmieren am Auswerteprogramm oder der Analyse und Diskussion der experimentellen Ergebnisse und deren Darstellung, beide haben mir immer tatkräftig geholfen. Insbesondere werde ich mich auch immer wieder gerne an die gemeinsamen Dienstreisen samt Reises Strapazen oder Wetterlage erinnern.
- Herrn R. Kulla, Herrn S. Helmbach, Herrn F. Weiß, Herrn F. Helbig und Herrn R. Neumann sowie der mechanischen und elektronischen Werkstatt des Max-Planck-Instituts und der Martin-Luther-Universität für die Arbeit an der VUV-Lichtquelle und der Hilfe bei der Wartung des gesamten experimentellen Aufbaus.
- allen Mitarbeitern der Fachgruppe Oberflächen- und Grenzflächenphysik für die kollegiale Arbeitsatmosphäre, in der ein jeder stets bemüht ist, dem anderen mit Rat und Tat zu helfen.
- meiner gesamten Familie, die im Laufe der Arbeit durch die Heirat und die Geburt stark angewachsen ist. Insbesondere danke ich dabei einerseits meinen Eltern und meinem Bruder, denen ich nicht oft genug sagen kann, wie froh ich bin, ein Teil dieser Familie sein zu dürfen. Andererseits danke ich Nadja und Mini sowie E. und T., ohne die ich nicht der glückliche Mensch wäre, der ich jetzt bin.