

Laser-basierte Doppelphotoemission an Metallen und oxidischen Perovskiten

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 Robin Kamrla

Gutachter

1. Prof. Dr. Wolf Widdra
2. Prof. Dr. Jamal Berakdar
3. Prof. Dr. Martin Weinelt

Tag der Verteidigung: 06.03.2024

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Prozesse der Elektronenemission	5
2.1.1	Photoelektronenemission	5
2.1.2	Doppelphotoemission	8
2.1.3	Auger-Meitner-Effekt	10
2.2	Modellierung der Paaremission	12
2.2.1	Cini-Sawatzky-Theorie	12
2.2.2	Modellierung der Elektronenwechselwirkung	15
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Flugzeitbasierte Photoelektronenspektroskopie	17
3.1.1	Messaufbau und Lichtquelle	17
3.1.2	Energieauflösung und Abbildungsfunktion	19
3.2	Datenaufnahme und Statistik	22
3.2.1	Echte und zufällige Paare	22
3.2.2	Materialabhängige Zählraten	26
4	Doppelphotoemission an Metallen	29
4.1	Ag(001)	29
4.2	Ru(0001)	32
4.3	Klassifizierung	34
4.3.1	Betrachtung der Summenenergie	34
4.3.2	Betrachtung der Differenzenergie	38
5	Doppelphotoemission an Perovskiten	41
5.1	SrTiO ₃ (001)	42
5.1.1	Eigenschaften und Präparation	42
5.1.1.1	Stand der Forschung	42
5.1.1.2	Kontrolle des zweidimensionalen Elektronengases	43
5.1.2	Einzelphotoelektronenspektroskopie an SrTiO ₃ (001)	45
5.1.3	Doppelphotoemission an SrTiO ₃ (001)	47

5.2	Ti-dotiertes $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$	51
5.2.1	Eigenschaften und Präparation	51
5.2.2	Einzel- und Doppelphotoemission an Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$	52
5.3	$\text{EuTiO}_3(001)$	56
5.3.1	Eigenschaften und Präparation	56
5.3.2	Einzel- und Doppelphotoemission an $\text{EuTiO}_3(001)$	57
5.4	Korrelationseffekte in Perovskiten	61
5.4.1	Betrachtungen der Summenenergie	61
5.4.1.1	Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in $\text{SrTiO}_3(001)$	61
5.4.1.1.1	DPE unter Beteiligung von V_{O} für kleine E_{diff}	64
5.4.1.1.2	Relevanz der Normierungsbedingungen	68
5.4.1.1.3	Modellierung ohne V_{O} für große E_{diff}	69
5.4.1.1.4	DPE und Augeremission in Superposition	71
5.4.1.2	Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$	77
5.4.1.2.1	Vergleich von $\text{Ru}(0001)$ und Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$	77
5.4.1.2.2	Polarisationsabhängigkeit von Augeremission und DPE	80
5.4.1.3	Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in $\text{EuTiO}_3(001)$	86
5.4.2	Betrachtungen der Differenzenergie	92
5.4.2.1	Paaremission aus $\text{SrTiO}_3(001)$	92
5.4.2.2	Paaremission aus Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$	95
5.4.3	Augerpaaremission	97
6	Zusammenfassung	103
A	Appendix	105

1. Einleitung

Die Beschreibungen von Atomen und Molekülen als Bausteine der Materie gehen zurück bis ins antike Griechenland im 5. Jahrhundert vor Christus [1]. In diesem Geist entwickelte sich seither ein Verständnis von Natur und Materie. Durch Wissenschaftler des vergangenen Jahrhunderts wie Rutherford und Bohr wurde das grundlegende Verständnis der Teilchenphysik etabliert [2, 3]. Eine erste Klassifizierung der Bestandteile der Atome als Kerne umgeben von Elektronen war möglich. Dem Grundstein der theoretischen Beschreibung dieser Teilchen um 1900 in der Quantenmechanik durch Max Planck in Ref.[4] folgten Theoretiker wie Schrödinger, Heisenberg und Dirac [5–7]. Sie zeigten, dass Begriffe wie Teilchen als physische Körper im Sinne der Quantenmechanik nur als Metaphern für die Komplexität realer Systeme stehen. 100 Jahre später werden heute in der modernen Festkörperphysik kondensierte Systeme betrachtet, die nicht nur aus einzelnen Atome bestehen. Vielmehr bestehen solche Festkörper aus Atomen in Kristallgittern mit Atomabständen in Größenordnungen von 10^{-10} m aus 10^{22} Atomen pro cm^3 und jedes für sich aus einem Atomkern und Elektronen [8, 9].

Zur Modellierung solcher Systeme werden verschiedene Symmetrien und Approximationen ausgenutzt. Die Komponenten des Systems werden als Quasiteilchen charakterisiert, die in einem effektiven Potential aber unabhängig voneinander vorliegen [10, 11]. So erhalten beispielsweise Elektronen effektive Eigenschaften in der Periodizität des Kristallgitters. Diese Möglichkeit besteht, solange einzelne Elektronen als praktisch unabhängig von den anderen angenommen, also Coulomb- und Austauschwechselwirkung vernachlässigt werden können [10, 11]. Jedoch können so physikalische Eigenschaften wie Ferromagnetismus und Supraleitung nicht adressiert werden, genauso unterliegt die Berechnung von Bandstrukturen durch numerische Methoden diesen systematischen Limitierungen [12, 13]. Durch eine nachträgliche Korrektur kann solche Korrelation trotzdem berücksichtigt werden [14]. So können gemessene Effekte modelliert werden, jedoch sind die Modellparameter stark abhängig vom verwendeten Ansatz und den Randbedingungen und damit experimentell nicht greifbar [15].

Ein direkter Zugang zur korrelierten Natur eines Vielteilchensystems besteht in der Messung der Vielteilchenantwort des Systems durch Anregung mit Licht, Elektronen, durch Positronenannihilation oder Abregung metastabiler Ionen [16–20]. In dieser Arbeit wird die Anregung mit Licht und die daraus resultierende Emission von Elektronen betrachtet. Dabei werden unter Absorption eines einzelnen Photons zwei Elektronen paarweise emittiert,

dieser Prozess wird Doppelphotoemission (DPE) genannt [16]. Die Messung dieser Paare ermöglicht es, Aussagen über die Wechselwirkung im Kristall zu treffen und ist daher als die erste Näherung des Vielteilchenproblems zu verstehen. Erstmals wurde die Emission von Elektronenpaaren als Resultat der Anregung von Kalium vor 50 Jahren von C. Gazier und J. R. Prescott nachgewiesen [21]. In ihren Pionierexperimenten konnte das Messprinzip dann 30 Jahre später von J. Kirschner *et al.* bestätigt und von J. Berakdar theoretisch belegt werden [22, 23]. In ihrer Zusammenarbeit über mehr als 20 Jahre legten sie den Grundstein dieser Messtechnik [16, 23–29]. So konnten sie zeigen, dass Betrachtungen der Einzelphotoelektronenemission (SPE) auf Mehrteilchenemission zwar übertragbar sind, aber gleichzeitig erweitert werden müssen. Es existieren beispielsweise Auswahlregeln für die Impulse eines Paares, der Mechanismus wurde als Korrelationsloch bekannt [26, 30]. Sie diskutierten die Paarspektren an vielen Modellsystemen darunter Metalloberflächen und mögliche Emission aus Oberflächenzuständen und aus molekularen Systemen wie C_{60} [22, 27, 31–35].

Die Energieabhängigkeit der DPE kann mittels Theorie der Augerübergänge von Cini und Sawatzky modelliert werden [36–38]. Bei kernresonanter Augerspektroskopie (APECS) wird ein zur DPE verwandter Prozess betrachtet, der lokalisiert an einem Ionenrumpf stattfindet [39]. Dabei werden Elektronenpaare, die nicht korreliert sein müssen, als Konsequenz der Absorption eines einzelnen Photons emittiert. Dennoch entsteht ein vergleichbarer Doppellochendzustand wie in DPE. In ihren Arbeiten konnten R. Gotter *et al.* erstmals zeigen, dass mit APECS die lokale Magnetisierung von NiO und CoO nahe der Néel-Temperatur gemessen werden kann [40, 41]. Dadurch konnte erstmals der Zusammenhang der globalen Magnetisierung mit der lokalen Spinordnung untersucht werden [42]. Sie konnten außerdem erstmals spin- und orbitalauflösend die Wechselwirkung von Valenzbandzuständen messen [43]. Jedoch sind die Messungen indirekt, da die beiden Elektronen in der Regel in unabhängigen Prozessen emittiert werden [44].

In DPE konnten von U. Hillebrecht in der Gruppe von J. Kirschner erstmals Indizien für korrelationsinduzierte Energieverschiebungen an C_{60} beobachtet und im Vergleich mit Augerelektronenspektren abgeschätzt werden [35, 38]. Neben der Energieauflösung bestand dabei die hauptsächliche Limitierung in diesen Experimenten in der vergleichsweise geringen Messzeit, da hochaufgelöste Messungen bei kleinsten Intensitäten durchgeführt werden [45, 46]. Dies kann mit dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau umgangen werden. Die Flugzeitspektroskopie bietet dabei zusammen mit einer laboreigenen Lichtquelle zur Erzeugung der hohen Harmonischen eines fs-Lasersystems die Grundlage für effiziente Langzeitexperimente. So sind hochaufgelöste DPE-Messungen an Metallen und auch erstmals Untersuchungen an präparativ anspruchsvollen Materialsystemen, den Perovskiten, möglich.

In Kap. 2 dieser Arbeit wird der theoretische Hintergrund der Photoemission erläutert. Wir werden zeigen, welche Näherungen getroffen werden müssen, um die Prozesse der DPE und Augerelektronenemission zu verstehen und zu modellieren. In Kap. 3 wird der

Messaufbau beschrieben. Es wird auf die Datenaufnahme sowie die Ansprüche an Messzeit und Performance des Experimentes für verschiedene Materialsysteme eingegangen. Es wird außerdem ein Konzept eingeführt, an dem das Messprinzip verdeutlicht wird und mit dem materialabhängige Parameter zur Charakterisierung der Wechselwirkung direkt zugänglich sind.

In Kap. 4 werden Experimente an zwei Metallen präsentiert. Es werden DPE-Daten an Ag(001) aus früheren Arbeiten mit Messungen an Ru(0001) verglichen [32]. Damit wird eine Systematisierung vorgestellt, mit der die Paarspektren weiterführend analysiert wird. Es wird gezeigt, welche Abbildungsfunktion das DPE-Experiment besitzt, inwiefern DPE-Spektren durch die Spektroskopie von Einzelphotoelektronen verstanden werden können, und an welcher Stelle solche Erklärungen limitiert sind.

Im letzten Teil werden drei Perovskitsysteme analysiert. Die vorher etablierten Konzepte werden genutzt, um erstmals hochaufgelöst korrelationsinduzierte Bindungsenergieverschiebungen auszuwerten. Außerdem werden erstmals in Paarspektren Augerübergänge aus schwach gebundenen Rumpfniveaus in ionischen Kristallstrukturen gemessen. Für die jeweiligen beobachteten Augerübergänge werden charakteristische Paarbindungsenergieverschiebungen gefunden. Darüber hinaus wird für SrTiO₃(001) die Möglichkeit zur Paaremission aus einem Zweidimensionalen Elektronengas (2DEG) diskutiert. Auch wird auf Korrelationseffekte in Defektzuständen eingegangen. Es wird gezeigt, dass auch Paaremission unter Beteiligung von Defektzuständen aufgelöst wird und auch hierfür werden Bindungsenergieunterschiede in DPE im Vergleich zu SPE als Resultat der Elektronenkorrelation bestimmt.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Spektroskopie von Photoelektronen erläutert. Dazu werden grundlegende quantenmechanische Modelle der Wechselwirkung von Licht und Materie erarbeitet. Zuerst wird dieses Konzept für die Photoemission von einzelnen Elektronen (SPE) entwickelt und anschließend auf die Zweiteilchenanregung in Form von Doppelphotoemission (DPE) erweitert. Neben der direkten Emission von Elektronenpaaren durch DPE existieren auch andere Prozesse, die ähnliche Endzustände erzeugen. Dazu gehört die Emission eines Photoelektrons aus einem Rump fzustand zusammen mit einem Augerelektron, das aus dem Zerfall des Rump flochs resultiert. Zur Beschreibung der Endzustände wird in dieser Arbeit die Cini-Sawatzky-Theorie verwendet. Sie wird zusammen mit anderen numerischen Methoden diskutiert, anhand derer Wechselwirkung und zum Teil sogar DPE-Intensitäten modelliert werden können.

2.1 Prozesse der Elektronenemission

2.1.1 Photoelektronenemission

Zunächst wird erläutert, wie sich die Intensität $N(E_{kin}, \vec{k}_{f,\parallel}, \vec{k})$ der photoemittierten Elektronen aus den Randbedingungen von Probe und Messprozesses ergibt. Hierbei wird auf die Überlegungen von S. Hüfner und F. Reinert zurückgegriffen. Der Photoemissionsprozess an Festkörpern wird in diesem Abschnitt in einem Einzelelektronenbild vereinfacht hergeleitet, obwohl Experimente immer an einem Mehrteilchensystem stattfinden [47, 48].

In Abb. 2.1 sind diese grundlegenden Konzepte dargestellt. In einem störungstheoretischen Ansatz wechselwirkt ein elektromagnetisches Feld, bestehend aus einem Vektorpotential \vec{A} und einem verschwindenden skalaren Potential $\Phi_{EM} = 0$, mit dem elektronischen System einer kristallinen Probe mit Translationsinvarianz. Man nimmt an, dass das Vektorpotential im Wesentlichen konstant über der Probe ist, insbesondere wenig Variationen auf der Skala der Translationsvektoren aufweist und Beiträge der Ordnung \vec{A}^2 und höher vernachlässigbar sind. Dann beschreibt

$$\Delta = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (2.1)$$

die Störung des Systems mit dem Impulsoperator $\vec{p} = i\hbar \nabla$. Diese Wechselwirkung löst einen Elektronenübergang aus. Ein Elektron wird aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ des

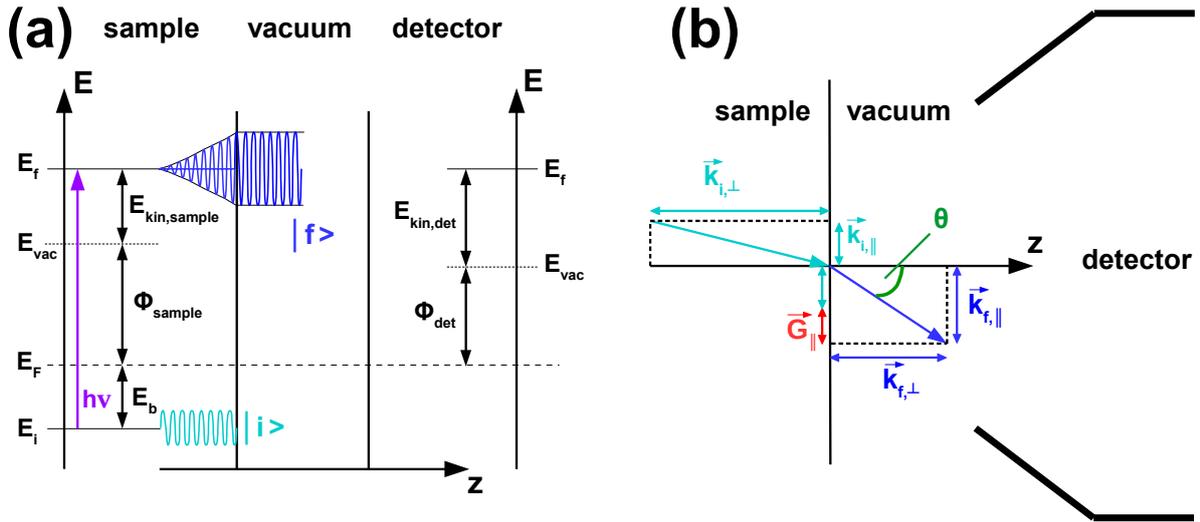


Abb. 2.1: Schematischer Ablauf der Emission von Photoelektronen anhand Ref.[47]. (a) Anregung der Elektronen aus dem Anfangszustand $|i\rangle$ in den Endzustand $|f\rangle$ [47]. (b) Übergang der Photoelektronen von der Probe ins Vakuum unter Erhaltung von k_{\parallel} und schematische Detektorposition [47, 49]. Vergleich hierzu Abb. 3.1.

Grundzustandes des N-Elektronen-Systems $|\Psi_i\rangle$ mit der Energie E_i angeregt. $|i\rangle$ ist als Bloch-Welle in Abb. 2.1(a) markiert. Das Elektron wird in einen Endzustand $|\Psi_f\rangle$ mit der Energie E_f angeregt. $|\Psi_f\rangle$ umfasst dabei eine inversen LEED-Zustand (engl. „Low Energy Electron Diffraction“, Beugung niederenergetischer Elektronen), der als $|f\rangle$ ins Vakuum emittiert wird. Die Streuung im Kristall wird als Dämpfung durch eine mittlere freie Weglänge $\lambda(E_{kin,sample})$ modelliert [47, 49, 50]. Sie beträgt für die hier besprochenen Spektren wenige bis einige 10 nm. Die Wahrscheinlichkeit p_{SPE} des Übergangs von $|i\rangle$ zu $|f\rangle$ unter Absorption von Licht der Energie $h\nu$ ist mit

$$p_{SPE} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2.2)$$

als Fermis Goldene Regel der Photoemission bekannt geworden [47]. Die δ -Funktion deutet dabei an, dass Übergänge nur unter Energieerhaltung möglich sind. $M_{i,f} = |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2$ werden als die Übergangsmatrixelemente bezeichnet. In ihnen spiegelt sich die Komplexität des Vielteilchensystems wider. Die Matrixelemente werden innerhalb der sogenannten „sudden approximation“ (abrupte Näherung) modelliert. Hierbei wird angenommen, dass ein aktiver Zustand existiert, aus dem ein Elektron emittiert wird, ohne mit den verbleibenden Elektronen zu wechselwirken. Die übrigen Orbitale des Vielteilchensystems werden in diesem Prozess als passiv angenommen. Der Übergang vom N-Elektronensystem $|\Psi_i\rangle$ mit $|i\rangle$ und mit (N-1) passiven Orbitalen zum angeregten Endzustand mit (N-1) Elektronen und mit einem emittierten Elektron $|f\rangle$ wird modelliert, indem die spektrale Funktion A_i eingeführt wird. In A_i wird berücksichtigt, dass die passiven Orbitale nach dem Übergang nicht im Grundzustand sein müssen. Die Überlappintegrale beschreiben also die Wahrscheinlichkeit, dass nach Anregung eines Elektrons aus Zustand $|i\rangle$ nach $|f\rangle$ das

restliche System in einem angeregten Zustand des $(N-1)$ -Systems gefunden wird [47]. Damit lässt sich $M_{i,f}$ zu

$$M_{i,f} = \tilde{M}_{i,f} \cdot A_i, \quad (2.3)$$

vereinfachen, wobei $\tilde{M}_{i,f}$ den Matrixelementen der einzelnen Elektronenzustände entspricht, die am Übergang beteiligt sind. In der Näherung der eingefrorenen Orbitale („frozen orbital approximation“) wird darüber hinaus angenommen, dass die passiven Orbitale nach der Emission im Grundzustand sind. Dadurch entspricht A_i dem Einselement, und $M_{i,f} = \tilde{M}_{i,f}$. Im Photoemissionsprozess gilt neben der in Gleichung Gl. (2.2) eingeführten Energieerhaltung auch die Impulserhaltung. Dies bedeutet zum einen, dass Photoemissionsübergänge nur möglich sind, wenn $\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G} = 0$ erfüllt ist, wobei \vec{G} einem Gittervektor entspricht. Dies wird unter anderem auch in $A_i = A_i(E_i, \vec{k}_i)$ berücksichtigt. Zum anderen bleibt, wie anhand von Abb. 2.1(b) dargestellt, beim Übergang der Elektronen von der Probe ins Vakuum die Komponente parallel zur Oberfläche, bis auf einen Gittervektor in der Oberfläche \vec{G}_{\parallel} , erhalten. Damit muss auch $\vec{k}_{f,\parallel} - \vec{k}_{i,\parallel} - \vec{G}_{\parallel} = 0$ gelten.

Aus Abb. 2.1(a) ist außerdem ersichtlich, dass Elektronen nur dann ins Vakuum emittiert werden, wenn sie die Austrittsarbeit der Oberfläche überwinden, also $E_{kin,sample} = E_f - \Phi_{sample} \geq 0$. Darüber hinaus kann zwischen Probe und Detektor ein Potenzialunterschied bestehen, da ihre Austrittsarbeiten unterschiedlich sind. Die kinetische Energie am Detektor $E_{kin,det}$ bezieht sich, wie in Abb. 2.1(a) gezeigt, auf das Vakuumniveau am Detektor. Es muss also $E_{kin,det} = E_f - \Phi_{det} \geq 0$ gelten. Die Photoemissionsintensität wird folglich insgesamt mit

$$I(E_f, k_{\parallel}, h\nu) = \sum_i A_{spec}(E_i, \vec{k}_i) \cdot \tilde{M}_{i,f} \cdot \delta(\vec{k}_f - \vec{k}_i - \vec{G}) \delta(\vec{k}_{f,\parallel} - \vec{k}_{i,\parallel} - \vec{G}_{\parallel}) \cdot \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E_f - E_{kin,sample} - \Phi_{sample}) \quad (2.4)$$

modelliert [47]. In Experimenten wird allerdings in der Regel die Bindungsenergie E_B wie in Abb. 2.1(a) relativ zu E_F angegeben. Man verwendet daher

$$E_{kin,sample} = h\nu - E_B - \Phi_{sample}, \quad (2.5)$$

$$E_{kin,det} = h\nu - E_B - \Phi_{det}, \quad (2.6)$$

um die Bindungsenergie der Elektron zu bestimmen. Durch die Bestimmung des charakteristischen Verlaufs der Fermikante eines Metalls in Abs. 3.1 wird Φ_{det} für beide Spektrometer ermittelt. Aus der Energieerhaltung für den Übergang in Gl. (2.2) folgt außerdem [47]:

$$h\nu + E(N) = E_{kin,sample} + \Phi_{sample} + E(N-1). \quad (2.7)$$

Aus Gl. (2.5) und Gl. (2.7) ergibt sich $E_B = -(E(N) - E(N-1))$ als Energieunterschied zwischen dem Grundzustand (N) und dem angeregten Zustand $(N-1)$, also die Energie des

Ein-Loch-Endzustandes. Anhand des Emissionswinkels Θ wird die Impulskomponente parallel zur Oberfläche

$$|\vec{k}_{\parallel}| = \frac{\sqrt{2m_e E_{kin}}}{\hbar} \sin \Theta, \quad (2.8)$$

gleichzeitig mit E_{kin} bestimmt [47].

2.1.2 Doppelphotoemission

Für die theoretische Behandlung der Mehrelektronenemission wird ein ähnliches Konzept wie im vorherigen Abschnitt verwendet. Grundsätzlich ist die Emission eines Elektronenpaares bei der Absorption eines einzelnen Photons nur möglich, wenn die beiden Elektronen durch Coulomb- oder Austauschwechselwirkung koppeln [23]. Genauso wie in SPE erfolgt auch in DPE ein Übergang aus einem Anfangszustand $|\Psi_{i,DPE}\rangle$ der Energie E_i zum Endzustand $|\Psi_{f,DPE}\rangle$ mit E_f unter Absorption eines Photons mit $h\nu$. Der in Gleichung Gl. (2.2) eingeführte Formalismus eignet sich im Allgemeinen auch zur Beschreibung der Mehrteilchenanregung, sowohl für SPE als auch für DPE. In der Näherung eines abrupten Übergangs, wie zuvor erläutert, wird ein Übergang vom N-Teilchensystem mit (N-2) passiven Orbitalen zu einem System mit (N-2) Elektronen beschrieben, bei dem zwei Elektronen analog zum Schema in Abb. 2.1 emittiert werden. Unter Vernachlässigung von Endzustandseffekten lassen sich wie anhand von Gl. (2.3) die aktiven und passiven Orbitale separieren. Der Übergang des Elektronenpaares wird durch den Zweiteilchen-Dipoloperator

$$\Delta_{DPE} = \Delta_1 + \Delta_2, \quad (2.9)$$

als Summe zweier Einteilchen-Impulsoperatoren aus Gl. (2.1) für Elektron 1 und Elektron 2 beschrieben [23, 51]. Anschaulich bedeutet dies, dass in dieser Beschreibung das Photon von nur einem der zwei Elektronen absorbiert wird.

Die Analogie zwischen SPE und DPE hat dabei den Vorteil, dass effiziente Programmiercodes, die zur Berechnung von SPE-Spektren und zur Modellierung der spektralen Funktion genutzt werden, auch für DPE anwendbar sind [51]. Zur Vereinfachung werden die weiteren Betrachtungen in der Näherung eingefrorener Orbitale durchgeführt. Es wird angenommen, dass das (N-2) System nicht relaxiert. Außerdem wird $|f\rangle$ als korrelierter Zweielektronen-Endzustand geschrieben und $|i\rangle$ beschreibt die korrelierten Anfangszustände, die mit der Intensität

$$I_{DPE}(E_f) \propto \sum_{\alpha_i} |\langle f | \Delta_{DPE} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (2.10)$$

unter Erhaltung der Gesamtenergie zum Übergang beitragen [23, 52, 53]. Durch die Summation über α_i werden alle möglichen Zweielektronen-Anfangszustände berücksichtigt. Man kann daraus $\tilde{M}_{i,f}^{DPE} = |\langle f | \Delta_{DPE} | i \rangle|^2$ als Matrixelemente des DPE-Übergangs definieren.

In diesem Zusammenhang hat J. Berakdar in Ref. [23] gezeigt, dass Paaremission nur stattfindet, wenn Korrelation im Anfangs oder Endzustand vorliegt. Für orthogonale Anfangs- und Endzustände aus Einzelelektronenzuständen, das heißt $|i\rangle$ und $|f\rangle$ ergeben sich als Produkt von je zwei Einzelelektronen - Wellenfunktionen, verschwindet $\tilde{M}_{i,f}^{DPE}$ [23]. Das Photon wird anhand von Gl. (2.9) von einem Elektron absorbiert, die Emission eines Paares findet aber nur dann statt, wenn die Elektronen wechselwirken. Der Prozess der Paaremission ist nicht nur ein Indikator für Wechselwirkung, die auslaufenden Elektronen tragen zusätzlich Informationen über die Wechselwirkung [23].

Es wird analog zum vorherigen Abschnitt die kinetische Summenenergie der zwei detektierten Elektronen definiert mit:

$$E_{kin,sum} = E_{kin,1} + E_{kin,2}. \quad (2.11)$$

Ihre kinetische Energie bezieht sich bei der Messung auf den Detektor. Die Messung der beiden erfolgt jeweils mit einem TOF - Detektor wie in Abs. 3.1 gezeigt ist. Also gilt für das Elektronenpaar $\Phi_{DPE} = \Phi_{det,1} + \Phi_{det,2}$. Somit lässt sich für die Energieerhaltung analog zu Gl. (2.6)

$$E_{kin,sum} = h\nu - E_{B,sum} - \Phi_{DPE} \quad (2.12)$$

formulieren. Aus einer analogen Betrachtung wie anhand Gl. (2.7) folgt die Bindungsenergie des Paares $E_{B,sum} = -(E(N) - E(N - 2))$ beziehungsweise die Energie des Doppelloch-Endzustands. Außerdem ist auch für Paare der Summenimpuls $\vec{K}_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel,1} + \vec{k}_{\parallel,2}$ in der Oberfläche erhalten [23, 53]. Es lässt sich für \vec{K}_{\parallel} ein zu Gl. (2.4) analoger Erhaltungssatz formulieren. Genauso bleibt der Gesamtimpuls erhalten.

Nach Ref.[52, 54] können verschiedene Streuprozesse zum DPE-Signal beitragen. So führt die Wechselwirkung und demzufolge Streuung der Elektronen im Anfangszustand zur Emission eines Paares bei Absorption eines Photons. Genauso ist die Anregung eines einzelnen Elektrons und Streuung durch Korrelation im Endzustand denkbar [52, 54]. $\tilde{M}_{i,f}^{DPE}$ lässt sich zu

$$\tilde{M}_{i,f}^{DPE} = |\langle f | \Delta_{DPE} | i \rangle|^2 = \langle f | \Delta_{DPE} | i \rangle \langle i | \Delta_{DPE}^* | f \rangle, \quad (2.13)$$

ausformulieren. Man schreibt $\vec{k}_{1,f}$ und $\vec{k}_{2,f}$ als Wellenvektoren der beiden Elektronen im Endzustand am Detektor, die diesen vollständig beschreiben. Analog steht $\vec{k}_{1,i}$ und $\vec{k}_{2,i}$ für den Wellenvektor im Anfangszustand der Energie E_i . Der Endzustand $|f\rangle = G_{ee}^a |\vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f}\rangle$ wird mittels der avancierten Zweiteilchen - Greensfunktion G_{ee}^a zum Detektor propagiert. Analog liefert die retardierte Zweiteilchen - Greensfunktion $\langle f | = \langle \vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f} | G_{ee}^r$. Sie beschreiben ebenfalls eine mögliche Korrelation der beiden Teilchen im Endzustand [52, 54].

Es lässt sich im Greensformalismus der DPE-Photostrom aus Gl. (2.10) als

$$I_{DPE}(\vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f}) = \sum_{\alpha_i} \langle \vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f} | G_{ee}^r \Delta_{DPE} S_{hh}^2(\vec{k}_{1,i}, \vec{k}_{2,i}, E) \Delta_{DPE}^* G_{ee}^a | \vec{k}_{1,f}, \vec{k}_{2,f} \rangle, \quad (2.14)$$

schreiben. $S_{hh}^2(\vec{k}_{1,i}, \vec{k}_{2,i}, E)$ wird als Doppelloch-Spektralfunktion bezeichnet und modelliert die Korrelation im Anfangszustand [52, 54]. S_{hh}^2 gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Elektronenpaar mit Energie E_i , $\vec{k}_{1,i}$ und $\vec{k}_{2,i}$ an, im Anfangszustand zu sein, der unter Energieerhaltung mit $E = E_f - h\nu$ angeregt wird [52]. Dabei wiesen die Autoren in Ref.[52] bereits darauf hin, dass die Spur von Gl. (2.14) der Konvolution der Einzelelektronenzustände entspricht.

Neben Korrelation in Anfangs- und Endzustand tragen auch Anregungen kollektiver Moden zum DPE-Signal bei [54]. In Ref.[55] wird dazu von M. Schüler *et al.* beschrieben, wie die Emission eines Elektronenpaares durch Anregung eines Plasmons in C_{60} stattfindet. Ein Elektron wird in einem SPE-Prozess emittiert und Plasmaschwingungen im Molekül angeregt. Diese besitzen in C_{60} Energien von 10 eV - 30 eV und können daher ihrerseits zur Emission eines zweiten Elektrons führen.

Ein Prozess höherer Ordnung ist die Emission von Paaren in Form einer SPE-Emission und eines darauf folgenden Augerzerfalls des Rumpflochs unter Emission eines weiteren Elektrons. Dieser Prozess wird in Abs. 2.1.3 gesondert besprochen. Zuletzt kann auch Mehrfachstreuung eines emittierten Elektrons stattfinden, wobei das Elektron im letzten Schritt mit einem weiteren Elektron in einen Doppellochendzustand streut [54]. Solche Prozesse tragen sowohl zum niederenergetischen Untergrund in SPE als auch in DPE bei.

2.1.3 Auger-Meitner-Effekt

Erstmals beschrieben von L. Meitner in Ref.[57] und P. Auger in Ref.[58] vor über 100 Jahren wurde die Emission von Elektronen mit charakteristischer Energie als Resultat einer primären Anregung verschiedener Materialien. Man konnte zeigen, dass die kinetische Energie der emittierten Elektronen charakteristisch für die jeweiligen Ionenrümpfe ist.

In Abb. 2.2 ist der Vorgang schematisch abgebildet. Bei einem Augerprozess wird in einem ersten Schritt durch Anregung mit Strahlung oder hochenergetischen Teilchen ein Elektron emittiert. Das dadurch entstandene Rumpfloch kann mit einem Valenzelektron rekombinieren. Die dadurch frei werdende Energie entspricht dem Energieunterschied der beiden Zustände. Da die Bindungsenergie von Elektronen insbesondere von der Kernladung abhängt, ist der Energieunterschied elementspezifisch [57]. Dieser Übergang kann dann radiativ durch Emission eines Photons ablaufen. Im Fall des Auger-Meitner-Effektes findet die Rekombination unter Emission eines weiteren Elektrons statt. Betrachtet man die Rekombination eines Lochs in $O 2s$ durch ein Elektron aus $O 2p$, wie in Abb. 2.2(links), spricht man von einem L-VV Übergang. Der erste Buchstabe symbolisiert das Rumpfniveau (KLMN-Schale) und die beiden letzten Buchstaben charakterisieren das Niveau, in dem nach dem Prozess zwei Löcher zurückbleiben. Hingegen wird in Abb. 2.2(rechts)

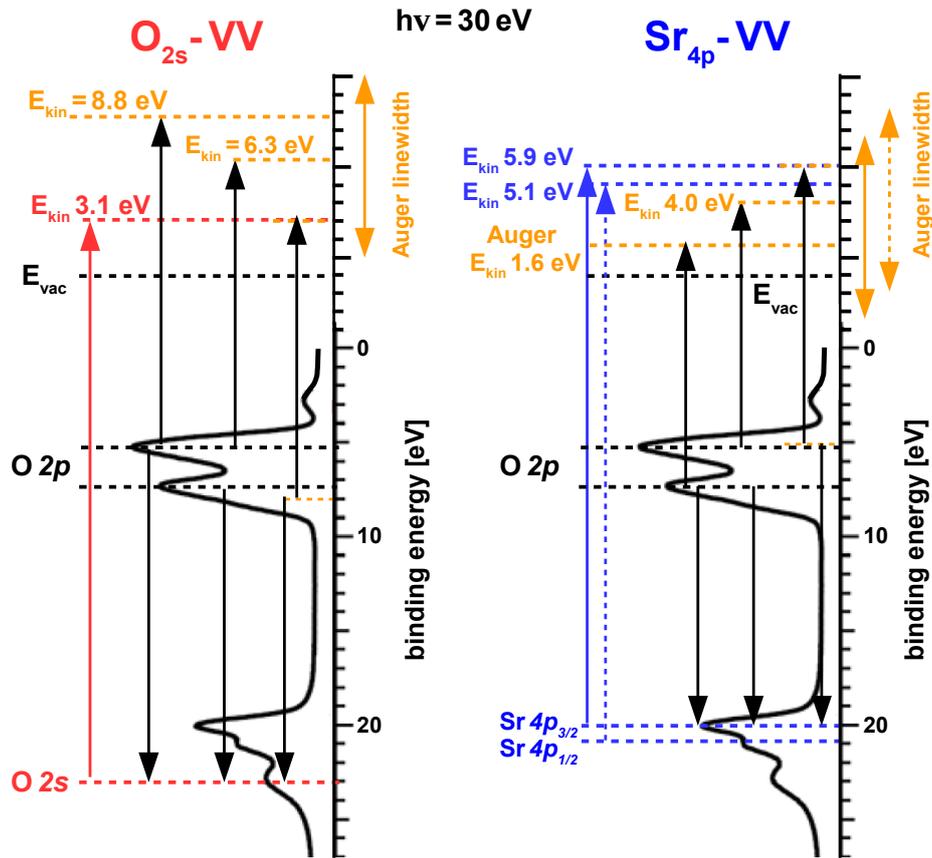


Abb. 2.2: Prinzipielles Energieschema von Auger - Übergängen dargestellt an einem XPS-Spektrum von SrTiO₃(001) aus Ref.[56] nach primärer Anregung mit $h\nu = 30,0\text{ eV}$ (rot,blau) eines O 2s (links) und eines Sr 4p Rumpfniveaus (rechts). Kinetische Energien sind relativ zum Vakuumniveau des Detektors angegeben. Pfeile nach unten symbolisieren die Rekombination des Rumpflochs mit Valenzelektronen, Pfeile nach oben die Emission eines Augerelektrons.

ein äquivalenter Prozess nach primärer Anregung eines Sr 4p_{3/2} beziehungsweise Sr 4p_{1/2} Niveaus gezeigt. Hier handelt es sich also um einen N - VV Übergang. Die Rekombination kann dabei im Prinzip aus jedem Zustand im O 2p Valenzband stattfinden, genauso wie die Emission des Augerelektrons. Der Augerzerfall des Lochs in Sr 4p ähnelt dem Zerfall des O 2s Zustands. Auch hier werden Elektronen mit einer charakteristischen Augerlinienbreite emittiert, die möglichen kinetischen Energien des Augerelektrons sind durch gelbe Pfeile in Abb. 2.2 markiert. Die Breite der Augerspektren ist in dieser Näherung nur von der Breite des Valenzbandes abhängig, jedoch sind Sr 4p - VV wegen Energieerhaltung im Vergleich zum O 2s - VV zu niedrigeren E_{kin} verschoben. Eine detaillierte Betrachtung dieses Prozesses findet in Abs. 5.4.1.1 statt.

Zur Behandlung der Frage nach der Korrelation der beiden emittierten Elektronen beziehungsweise der Elektronen im Valenzband folge ich der Argumentation von G. A Sawatzky aus Ref.[59]: In einem Zwei - Stufen - Prozess, in dem beide Übergänge sequentiell ablaufen, wird also ein Photoelektron emittiert, wie in Abs. 2.1.1 beschrieben. Seine kinetische Energie $E_{kin,h\nu}$ ist gut definiert und für Rumpfniveaus mit hoher Bindungsenergie gegeben durch die Lebensdauererweiterung des entstandenen Lochs Γ_h . Bei einer Rekombination

und darauf folgender Emission aus dem Valenzband wie in Abb. 2.2 ist die kinetische Energie des Augerelektrons $E_{kin,Auger}$ breit verteilt. Stammen die Elektronen aber aus einem Rumpfniveau ist die Energieverbreiterung von $\Delta E_{kin,h\nu} + \Delta E_{kin,Auger}$ nur gegeben durch die Lebensdauererweiterung des entstandenen Doppellochzustandes Γ_{hh} . Man betrachtet also ein System korrelierter Zustände [59].

In einer ersten theoretischen Beschreibung schlug J. J. Lander vor, dass Emissionsspektrum als Konvolution der Zustandsdichte (DOS) zu behandeln [60]. Dieser Ansatz berücksichtigt jedoch die Wechselwirkung der Elektronen beziehungsweise des entstandenen Doppel Lochs im Valenzband nicht. Eine Betrachtung dieser Effekte erfolgte später im Rahmen der Cini-Sawatzky-Theorie. Die Annahme, dass die Wechselwirkung der Löcher und der beiden emittierten Elektronen vernachlässigt werden können, wurde bereits früh theoretisch und experimentell in Frage gestellt [36, 37, 61, 62].

2.2 Modellierung der Paaremission

2.2.1 Cini-Sawatzky-Theorie

Für eine Einleitung über die Theorie des Augerübergangs folge ich den Erklärungen von M. Cini in Ref.[37, 63] und G. A. Sawatzky in Ref.[36, 59]. Die Beschreibung des Augerübergangs erfolgt dabei ähnlich wie in den vorherigen Abschnitten. Man betrachtet ein Molekül oder Atom in Anwesenheit eines Festkörpers. Der Hamiltonoperator des Systems $\tilde{H} = \tilde{H}_a + \tilde{H}_s + \tilde{H}_{int} + \tilde{H}_{free}$ setzt sich zusammen aus dem atomaren (a) und Festkörperanteil (s), sowie H_{int} für interatomare Übergänge und dem Anteil für das Kontinuum freier Teilchen über dem Vakuumniveau $\tilde{H}_{free} = \sum_{k,\sigma} (2m)^{-1} \hbar^2 k^2 C_{k,\sigma} C_{k,\sigma}^*$. Dabei ist $C_{k,\sigma}^*$ der Erzeugungsoperator eines Lochs im Kontinuum im Zustand \vec{k} mit Spin σ und $C_{k,\sigma}$ der Vernichtungsoperator [37, 63]. Man betrachtet $|g\rangle$ als Grundzustand des Systems, in dem alle tiefen Bänder besetzt und die freien Kontinuumszustände unbesetzt sind. Das heißt Endzustandeffekte werden vernachlässigt. Es wird ein Ein-Loch-Zustand als Anfangszustand aus $|g\rangle$ erzeugt, indem ein tiefes Loch X mit spin = \uparrow durch $|i\rangle = C_{X\uparrow}^* |g\rangle$ erzeugt wird. Die Lebensdauer des primären Lochs wird als lang angenommen. Das Matrixelement des Augerübergangs $A_{n,m}(\vec{k})$ aus den Valenzbandzuständen n und m unter Emission eines Elektrons ins Kontinuum mit \vec{k} wird mit

$$A_{n,m}(\vec{k}) = \langle \phi_X(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_m(\vec{r}_1) \phi_n(\vec{r}_2) \rangle, \quad (2.15)$$

beschrieben [36, 37, 63] Der Übergang erzeugt die Zustände $|mn\sigma\rangle = C_{n\sigma}^* C_{m\uparrow}^* |g\rangle$ im Valenzband des Atoms, das initial angeregt wurde. Interatomare Übergänge werden vernachlässigt. Der Augerübergang wird über den Coulomboperator $\tilde{C} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$ vermittelt. M. Cini

zeigte in Ref.[37], dass analog zu Gl. (2.2) für das Vielteilchensystem

$$I(E, \vec{k}) \propto \sum_{mnpq} A_{m,n}^*(\vec{k}) A_{p,q}(\vec{k}) D_{mnpq\sigma}^2(E), \quad (2.16)$$

die Intensität des Augerelektrons beschreibt. $D_{mnpq\sigma}^2(E)$ entspricht der lokale Doppellochzustandsdichte. Sie lässt sich über

$$D_{mnpq\sigma}^2(E) = \langle pq\sigma | \delta(h\nu - \tilde{H}_r - \tilde{H}_1) | mn\sigma \rangle, \quad (2.17)$$

berechnen. Dabei ist \tilde{H}_1 die Summe der Einteilchenhamiltonoperatoren und \tilde{H}_r entspricht der Loch-Loch-Abstoßung [37, 63]. Bevor besprochen wird, inwiefern $D_{mnpq\sigma}^2(E)$ modelliert werden kann, werden zuerst die Grenzen der theoretischen Betrachtungen beschrieben.

Trennung von Auger und Photoemissionsprozess: In der Arbeit von G. van Riessen *et al.* in Ref.[44] zeigten die Autoren, dass die Emission des primären Photoelektrons nicht immer klar vom Augerübergang zu trennen ist. Sie konnten erstmals eine 2D-Elektronenverteilung eines Augerzerfalls bestimmen, in dem die kinetische Energie weder von Auger- noch Photoelektron wohldefiniert ist. Jedoch ist $E_{kin,sum} = E_{kin,Auger} + E_{kin,h\nu}$ im Prozess erhalten. Dies ist eine klare Indikation korrelierter Systeme wie anhand Abs. 2.1.2 eingeführt. Die Differenzierung zwischen Auger- und Photoelektron ist an dieser Stelle fraglich [44].

In den Arbeiten von R. Gotter *et al.* konnten die Autoren den lokalen Charakter der Augerübergänge nutzen [39–43]. Im Vergleich verschiedener Emissionsgeometrien der Elektronenpaare erreicht man Sensitivität für die Magnetisierung des Substrates. Dadurch war es erstmals möglich, die lokale magnetische Ordnung des Antiferromagneten CoO oberhalb von T_N zu messen. Sie konnten zeigen, dass oberhalb von T_N der Dichroismus verschwindet, der mit der lokalen Spinstruktur in Verbindung gebracht wird [40]. Das Gleiche wurde später auch für NiO nachgewiesen [41]. In aktuellen Arbeiten wurde diese Technik genutzt, um die effektive Coulombwechselwirkung U_{eff} in dünnen Eisenschichten spinabhängig und orbitalaufgelöst zu bestimmen [43]. Dabei bleibt jedoch offen, inwiefern der Doppellochzustand im Valenzband nach der Emission des Augerelektrons mit dem nach direkter DPE aus dem Valenzband vergleichbar ist. In verschiedenen Gasphasenexperimenten an Edelgasen wurde gezeigt, dass Augerübergänge aus Rekombination eines angeregten Rumpflochs im Bereich von sub fs bis mehreren 10 fs stattfinden [64, 65]. In diesem Zusammenhang wurden als intermolekularer oder interatomarer Coulombzerfall (ICD) Übergänge zwischen verschiedenen Edelgasatomen innerhalb eines Clusters bekannt, die auf Zeitskalen bis zu mehreren hundert fs stattfinden können [66–70]. Diese Prozesse besitzen Ähnlichkeit mit dem in Abb. 2.2(rechts) dargestellten Übergang. Hier wird primär ein Sr $4p_{3/2}$ beziehungsweise Sr $4p_{1/2}$ Rumpfniveau angeregt. Wegen der ionischen Bindung in SrTiO₃ insbesondere in den SrO-Ebenen ähnelt der Augerprozess einem interatomaren Übergang.

Beschreibung der Doppellochzustandsdichte: Wie in Gl. (2.16) eingeführt, bildet die

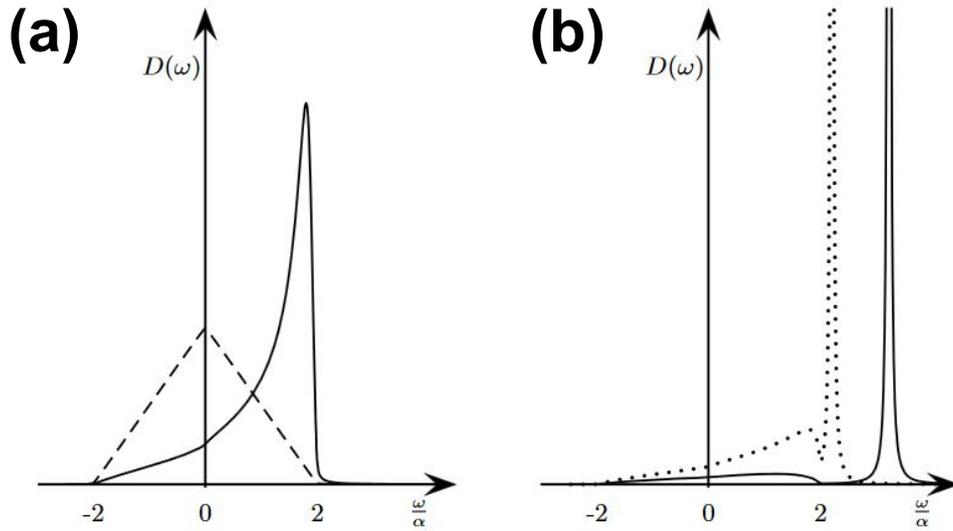


Abb. 2.3: Doppellochzustandsdichten (CDOS) in Abhängigkeit der Energie ω berechnet aus einer Rechteckfunktion der Breite 2α als DOS nach Gl. (2.17) aus Ref.[37, 63]. (a) CDOS ohne Coulombwechselwirkung der Löcher ($\tilde{H}_r \rightarrow 0$) mit $U_{eff} = 0$ (gestrichelt) und mit $U_{eff} = 1,1\alpha$ (durchgezogene Linie). (b) wie (a) für $U_{eff} = 1,8\alpha$ (gestrichelt) und $U_{eff} = 3\alpha$ (durchgezogene Linie).

Doppellochzustandsdichte $D_{mnpq\sigma}^2(E)$ neben den Übergangsmatrixelementen $A_{m,n}(\vec{k})$ einen Zugang zum experimentellen Augerelektronenspektrum. In der Cini - Sawatzky - Theorie (CS - Theorie) wurde dazu ein Formalismus vorgeschlagen, nach dem sich Augerspektren mit der Einelektronenzustandsdichte $D(E_B, k_{||})$ nähern lassen [36, 37, 61]. Zur Veranschaulichung wird die Energie eines K - LL Augerelektrons bestimmt. Bei dem Prozess wird durch hochenergetische Anregung ein Elektron der K - Schale emittiert. Das entstandene Loch mit Bindungsenergie E_{bin}^K wird durch Rekombination eines Elektrons aus dem Valenzband mit E_{bin}^{L1} aufgefüllt und ein weiteres Valenzelektron mit E_{bin}^{L2} emittiert. In Anlehnung an Gl. (4.3) ergibt sich die Energie des emittierten Augerelektrons aus dem KLL - Prozess mit:

$$E_{kin}^{KVV} = E_{bin}^K - (E_{bin}^{L1} + E_{bin}^{L2}) - U_{eff}, \quad (2.18)$$

wobei U_{eff} eine durch Korrelation induzierte Korrektur ist [61]. M. Cini zeigte, dass dieses Bild nur vereinfacht gilt. Für eine rechteckige DOS der Breite 2α ist D^2 mittels Gl. (2.17) für verschieden starke Loch - Loch - Wechselwirkung in Abb. 2.3 berechnet [37, 63]. Für kleine U_{eff} beschreibt eine Konvolution der DOS die CDOS gut, wobei mit wachsendem U_{eff} der Schwerpunkt der Konvolution verschiebt bis für $U_{eff} \approx \alpha$ die Dreiecksfunktion stark deformiert ist. Für noch größere U_{eff} bildet sich ein scharfer, abgespaltener Zustand. Für die in dieser Arbeit verwendete Modellierung werden solche abgespaltenen Zustände experimentell nicht beobachtet. Man findet für Oxide mit einer Valenzbandbreite von bis zu 10 eV Werte von U_{eff} im Bereich von 1 eV.

Anhand von Gl. (2.13) wurde analog zum Augerübergang die Loch - Loch - Wechselwirkung eingeführt, die durch U_{eff} genähert werden kann. In dieser Arbeit werden daher beide

Prozesse unter Berücksichtigung der Energie und Impulserhaltung mit

$$D^2(E_{B,sum}, k_{||,sum}) = \int \int \int \int dE_{B,1} dE_{B,2} dk_{||,1} dk_{||,2} D(E_{B,1}, k_{||,1}) \cdot D(E_{B,2}, k_{||,2}) \cdot \delta(E_{B,sum} - E_{B,1} - E_{B,2}) \cdot \delta(k_{||,sum} - k_{||,1} - k_{||,2}), \quad (2.19)$$

durch die DOS beschrieben. Ein experimenteller Zugang zu $D(E_B, k_{||})$ besteht durch SPE-Spektren. Unter der Annahme flacher Bänder, wie im Fall der d - und $O 2p$ - Orbitale, approximiert man $D(E_B, k_{||}) dk_{||} \approx c \cdot D(E_B)$. Nimmt man weiter an, dass bei Übergangsmatrixelementen für SPE $\tilde{M}_{i,f} = 1$ gilt, kann $D^2(E_{B,sum})$ aus den *in situ* SPE-Spektren genähert werden. Alle Analysen der DPE-Spektren sind damit bei verschiedenen $h\nu$ durchzuführen, um die Validität der Annahmen zu prüfen. In Gl. (2.19) entfallen die Integrationen über $k_{||}$. Man erhält durch Einsetzen von $E_{B,sum} = E_{B,1} + E_{B,2}$ die CDOS $D^2(E_{B,sum})$ beziehungsweise die Zustandsdichte nicht wechselwirkender Löcher als Selbstkonvolution von $D(E_B)$:

$$D^2(E_{B,sum}) = \int_{E_0}^{E_F} D(E_B) \cdot D(E_{B,sum} - E_B) dE_B. \quad (2.20)$$

Hierbei sind die Integrationsgrenzen durch den betrachteten Bindungsenergiebereich besetzter Zustände gegeben. Anschaulich bildet man ein Histogramm aus allen möglichen Paaren, die von der DOS zugelassen werden, und berechnet jeweils $E_{B,sum} = E_{B,1} + E_{B,2}$. Es kann analog zu Gl. (2.18) eine repulsive Wechselwirkung U_{eff} definiert werden, die die Spektren relativ zu $D^2(E_{B,sum})$ verschiebt.

2.2.2 Modellierung der Elektronenwechselwirkung

Elektronen interagieren miteinander über Coulombwechselwirkung. Sie besitzt eine spin-abhängige Komponente, die als Austauschwechselwirkung bezeichnet wird und eine Konsequenz der spin-abhängigen Wellenfunktion ist und eine spin-unabhängige Komponente. Diese Komponenten werden im Wesentlichen durch zwei Effekte charakterisiert. Die Austauschwechselwirkung führt durch das Pauli-Prinzip zur Abstoßung von Elektronen mit gleichem Spin. Die Wahrscheinlichkeit zwei Elektronen gleichen Spins im Abstand r anzutreffen, wurde von E. Wigner und F. Seitz in Ref.[71] mit

$$P(r) = 1 - 9 \left(\frac{\sin rk_f - rk_f \cos rk_f}{(rk_f)^3} \right)^2 \quad (2.21)$$

angegeben, wobei $k_f = (3\pi^2 n/L^3)^{1/3}$ dem Fermivektor und n Zuständen eines freien Elektronengases im Volumen $V = L^3$ entspricht.

Der nicht spin-abhängige Teil der Coulombwechselwirkung führt zur Abschirmung. Betrachtet man Metalle, zeigen diese thermisch angeregte und praktisch freie Elektronen durch eine hohe Zustandsdichte an der Fermikante E_F . Die Elektronen befinden sich im translationsinvarianten Gitterpotential. Das Entfernen eines Elektrons aus diesem Elektronensee hat zur Folge, dass lokal eine positive Raumladung entsteht. Die restlichen

Ladungen in der Umgebung werden von diesem Potential angezogen und die effektive Ladungsdichte in der Nähe der Störstelle wieder erhöht. Die positive Raumladung wird somit lokal abgeschirmt. L. H. Thomas und E. Fermi beschrieben dieses Verhalten in Ref.[72, 73] bereits vor fast 100 Jahren. Das effektive abgeschirmte Coulombpotential zwischen zwei Elektronen an den Orten \vec{r}_1 und \vec{r}_2 wird durch

$$U_{eff}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \propto \frac{e^{-|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|/\lambda_{TF}}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}, \quad (2.22)$$

unter Kenntnis der Thomas - Fermi - Abschirmlänge λ_{TF} berechnet [72, 73]. Sie wird für die meisten Metalle wie beispielsweise Ag, Au und Ru mit Ladungsträgerdichten von 10^{23} cm^{-3} auf 0,6 Å bis 0,8 Å abgeschätzt. Bei einer Gitterkonstante von 4 Å bedeutet dies, dass die Abschirmung durch die Gesamtheit der Ladungsträger an E_F in Metallen die Coulombwechselwirkung im Grundzustand sehr effizient unterdrückt. In angeregten Systemen führt die abgeschirmte, langreichweitige Wechselwirkung zu kollektiven Oszillationen wie Plasmaschwingungen [74].

Numerische Methoden zur Behandlung der Elektronenwechselwirkung in DPE:

Aufbauend auf der theoretischen Beschreibung in Abs. 2.1.2 führten J.Berakdar *et al.* Modellierungen ein, wonach Paarintensitäten energie- und impulsauflösend berechnet werden können [24, 26, 27, 75, 76]. Unter Vernachlässigung der Korrelation im Endzustand konnten sie zeigen, dass sich U_{eff} aus Gl. (2.22) als Teil des Gitterpotentials approximieren lässt [23, 51, 54]. In dieser Näherung ist $U_{eff} = U_{eff,1}(\vec{r}_1, \vec{k}_1, \vec{k}_2) + U_{eff,2}(\vec{r}_2, \vec{k}_1, \vec{k}_2)$ in den beiden Komponenten lokal und nur noch abhängig von der Differenz von \vec{k}_1 und \vec{k}_2 . So lässt es sich als Teil des Gitterpotentials beschreiben. Anschaulich bedeutet dies, dass ein Elektron ein Photon absorbiert und mit \vec{k}_1 emittiert wird. Das sich ändernde effektive Potential wird von einem weiteren Elektron gesehen, dass durch einen „Shake up“ - (engl. durch schütteln anheben) Prozess ebenfalls emittiert wird [51]. Mit dieser Theorie konnte erfolgreich das Korrelationsloch vorhergesagt werden [26]. Die Methode ist jedoch nur für Metalle in der Näherung von Thomas - Fermi in Gl. (2.22) an E_F direkt anwendbar.

Darüber hinaus wird Korrelation in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und in dynamischer Molekularfeldtheorie (DMFT) adressiert. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Elektronen als Korrektur für Bandstrukturberechnungen können so die experimentell gefundenen Bandlücken reproduziert werden [77–79]. In dieser Behandlung sind die nötigen Korrelationskorrekturen U jedoch stark vom verwendeten Ansatz und selbst innerhalb eines Programmiercodes stark von den gewählten Randbedingungen abhängig [15]. Ein direkter experimenteller Zugang ist durch die Paaremission gegeben.

3. Experimenteller Aufbau

3.1 Flugzeitbasierte Photoelektronenspektroskopie

In diesem Abschnitt wird zuerst der Aufbau vorgestellt, mit dem Einzel- und Doppelphtoemission gemessen werden. Es wird auf die Auflösung eingegangen und ein Bezug zu früheren Arbeiten hergestellt. Danach wird ein Messaufbau zur Bestimmung der DPE-Zählraten vorgestellt. Ich werde auf die unterschiedlichen Prozesse eingehen, die zum Messsignal der Elektronenpaare beitragen und wie sie voneinander separiert werden.

3.1.1 Messaufbau und Lichtquelle

Zur Anregung der Elektronen werden Photonen genutzt. Sie entstehen durch die Erzeugung der hohen Harmonischen (HH) eines Hochleistungs-fs-Lasersystems mit einer mittleren Wellenlänge $\lambda = 1033 \text{ nm}$ und einer durch eine Gaußanpassung bestimmten Halbwertsbreite (FWHM) von $\Delta = (310 \pm 2) \text{ fs}$ [82, 83]. Über einen optischen Tisch wird das linear polarisierte Licht über verschiedene optische Elemente, Spiegel, Linsen und eine $\lambda/2$ -Platte zur Drehung der Polarisation, zum Messaufbau geführt [84]. Der Messaufbau selbst besteht aus drei voneinander durch Spalte getrennten Kammern, die jeweils separat durch mindestens eine Turbomolekularpumpe gepumpt werden. Bei der Erzeugung der HH wird der Laser innerhalb der ersten Hochvakuumkammer mittels einer achromatischen Linse in Edelgas fokussiert, das durch eine Glaskapillare mit $20 \mu\text{m}$ Durchmesser ins Vakuum einströmt [45]. Das Prinzip ist schematisch in Abb. 3.1(a) präsentiert und in den Publikationen [45, 82, 85] genauer erläutert. Bei Repetitionsraten f_{rep} zwischen 0,5 MHz und 1 MHz und Pulsenergien von bis zu $14 \mu\text{J}$ werden HH mit Photonenenergien zwischen 13 eV und 40 eV erzeugt, wie in Abb. 3.1(b) gezeigt [82]. Die in dieser Arbeit präsentierten Photoemissionsexperimente wurden alle mit HH durchgeführt, die in Xenon mit einer initialen Reinheit von 99,998 % erzeugt wurden. Die Intensität der HH ist gegenüber Argon und Krypton mit Xenon als Erzeugungsmittel am höchsten, sodass ein Langzeitbetrieb über mehrere Wochen trotz thermischer Veränderungen in der Strahlage der Fundamentalen problemlos möglich ist. Die erste Vakuumkammer wird im Folgenden als Erzeugungskammer bezeichnet. Das hier erzeugte Licht wird durch eine Blende mit $150 \mu\text{m}$ Durchmesser auf eine toroidales Gitter geleitet, das sich in der daran angeschlossenen Monochromatorkammer befindetet [86, 87]. Zum einen wird das Licht durch den Toroid in der Nähe der Probe fokussiert, auf der

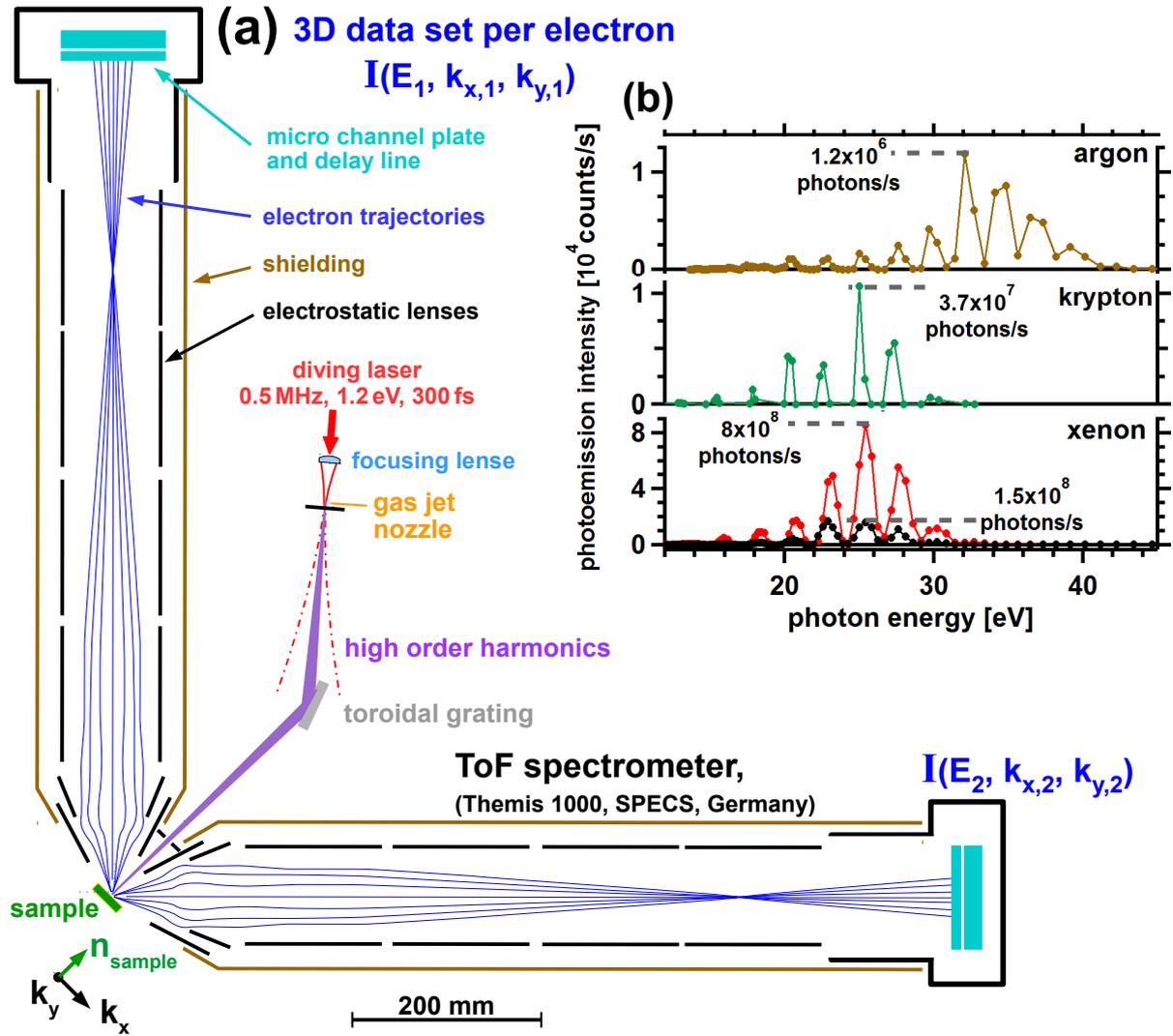


Abb. 3.1: (a) Messaufbau zur Photoemission [80, 81]. (b) Intensität der Hohen Harmonischen erzeugt mit $f_{\text{rep}} = 0,7$ MHz und $12 \mu\text{J}$ (grün) und $14 \mu\text{J}$ (braun, rot) beziehungsweise bei 1 MHz und $10 \mu\text{J}$ (schwarz) in drei Edelgasen [82]. Breiten der Maxima geben dabei nicht die Auflösung der Lichtquelle wieder, Vergleich hierzu Abb. 3.2.

ein Strahldurchmesser von $d = 50 \mu\text{m}$ abgeschätzt wird [84]. Zum anderen kann durch Drehung des Toroides das wellenlängenaufgespaltene Licht über einen Austrittsspalt nahe der Probe selektiert werden, sodass Spektren wie in Abb. 3.1(b) entstehen. Während in der Erzeugungskammer durch den Einlass des Edelgases ein Druck von 10^{-3} mbar vorliegt, erhöht sich in der Monochromatorkammer der Druck von 10^{-9} mbar auf 10^{-7} mbar. In der Photoemissionskammer herrscht ohne Edelgaseinlass in der Erzeugungskammer ein Druck von $3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Dieser steigt beim Einströmen von Edelgas auf $1 \cdot 10^{-9}$ mbar bis maximal $3 \cdot 10^{-9}$ mbar an. Das zur Erzeugung verwendete Xenon wird innerhalb eines hochvakuumdichten Recyclingsystems aufgefangen und wiederverwendet [84].

Zur Messung der emittierten Elektronen werden in der vorgelegten Arbeit zwei Flugzeit-Spektrometer (TOF) der Firma SPECS GmbH genutzt [80]. Sie befinden sich in einer Ebene mit dem einfallenden Licht in Richtung \vec{k}_{light} , ihre Spektrometerachsen sind jeweils $\pm 45^\circ$ zu \vec{k}_{light} orientiert, wie in Abb. 3.1(a) dargestellt. Die Probe ist über einen

Probenhalter (SPECS GmbH) mit einem drehbaren Durchflusskryostaten (VAB GmbH) verbunden. Sie kann mittels einer in den Halter integrierten Elektronenstoßheizung auf $T_{Probe} = 1400$ K geheizt und mit flüssigem Stickstoff auf $T_{Probe} = 78$ K gekühlt werden. Eine Kühlung mittels flüssigem Helium auf 20 K ist ebenfalls möglich.

Die Probenoberflächennormale \vec{n} kann in der Ebene der Spektrometer beliebig gedreht werden. Die Impulsordinate der emittierten Elektronen in der Spektrometerebene wird als k_x bezeichnet, die Komponente senkrecht dazu als k_y . In Abb. 3.1(a) ist die Probe in der Position $-\vec{n} \parallel \vec{k}_{light}$ gezeigt. Dies entspricht der Geometrie des normalen Strahleinfalls (NI). Darüber hinaus werden auch SPE-Messungen in normaler Emission (NE) in dieser Arbeit gezeigt. Hier ist \vec{n} in Richtung der Spektromterachse von TOF 1 orientiert. In der schematischen Abbildung nicht enthalten ist ein weiterer Strahlengang, der zur Anregung (Pumpen) von Elektronen genutzt werden kann. Dabei ist \vec{k}_{pump} um 45° in der Detektorebene relativ zu TOF 1 gedreht und steht damit senkrecht auf \vec{k}_{light} . In der Vergangenheit konnten mit diesem Aufbau in normaler Emission zeitaufgelöste Messungen zur Oberflächenphotospannung an $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ durchgeführt werden [88]. Wegen des zur optimalen Energieauflösung und Fokussierung breit ausgeleuchteten toroidalen Gitters ist die Zeitauflösung dieser Experimente auf 3 ps limitiert [84]. Mit dem in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Spektrometerlinsenmodus mit maximaler Winkelakzeptanz (Wide Angle Mode) können Elektronen innerhalb eines Akzeptanzwinkels von $\pm 15^\circ$ relativ zur Spektrometerachse in die Spektrometer eintreten. Dies entspricht 3% des gesamten Halbraumwinkels 2π . In den Spektrometern folgen die Elektronen Trajektorien, die auf einer zweidimensionalen Mikrokanalplatte (MCP) enden. Durch Stöße an den Wänden der Kanäle der MCP werden Sekundärelektronenlawinen erzeugt [81, 89]. Die entstehenden Elektronenlawinen werden auf Delay-Line-Detektoren (DLD) beschleunigt. Mit ihnen wird der Auftreffpunkt in 2D gemessen. Das Signal der MCP wird genutzt, um den Auftreffzeitpunkt der Elektronen mit einer Auflösung von 150 ps zu bestimmen [81, 89]. Insgesamt wird für jedes ankommende Elektron eine Flugzeit zwischen 100 ns und 300 ns relativ zu einem Vergleichssignal des Lasers, sowie der Auftreffpunkt bestimmt [90].

3.1.2 Energieauflösung und Abbildungsfunktion

Mit den TOF-Detektoren werden die Flugzeiten der Elektronen und ihr Auftreffpunkt auf den Detektoren bestimmt. Aus diesen Informationen lassen sich den Elektronen rekursiv durch Vergleich mit Simulationen Trajektorien zuordnen. So kann ihre kinetische Energie und gleichzeitig k_x und k_y bestimmt werden [91]. In dieser Arbeit wird hauptsächlich der Wide Angle Mode ($E_{kin}^{spec} = 8$ eV, $E_{pass}^{spec} = 60$ eV) zur Abbildung der emittierten Elektronen auf den Detektor genutzt. Das prinzipielle Vorgehen ist jedoch unabhängig vom Linsenmodus. Entsprechende Simulationen werden mit SimIon durchgeführt. Die Energieauflösung der Spektrometer ist abhängig von den gewählten Linseneinstellungen, da diese die Flugzeit der Elektronen innerhalb der Spektrometer beeinflussen. Für TOF-Detektoren werden für geringe E_{kin}^{spec} , E_{pass}^{spec} typischerweise Energie- und Winkelauflösungen besser

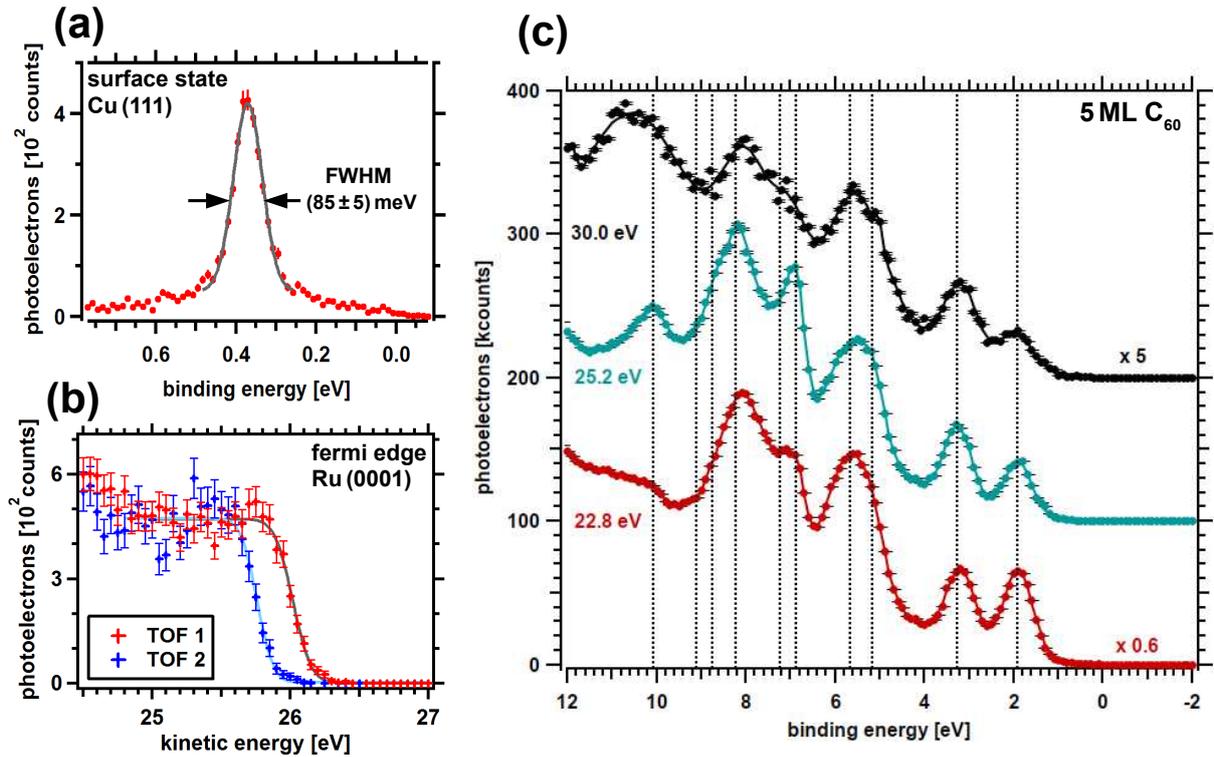


Abb. 3.2: (a) Photoelektronenspektrum des Oberflächenzustandes an Cu(111) mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ bei $h\nu = 25,2$ eV und integriert über $|k_{\parallel}| \leq 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ (Spektrometer: Wide Angle Mode, $E_{kin}^{spec} = 20$ eV, $E_{pass}^{spec} = 2$ eV). (b) Bestimmung der Fermikante der beiden Spektrometer an O/Ru(0001) mit $h\nu = 30,0$ eV. (c) SPE-Spektren an 5 ML C₆₀ auf SrTiO₃(001) für verschiedene $h\nu$ gemessen von Kathrin Plass [92]. (b) und (c) jeweils im Wide Angle Mode mit $E_{kin}^{spec} = 8$ eV, $E_{pass}^{spec} = 60$ eV gemessen. Durchgezogene Linien sind Anpassungen mittels Gauss (a,c) und Errorfunktionen (b). Gestrichelte Linien in (c) entsprechen den Bindungsenergien der Molekülorbitale von C₆₀ [92].

als 5 meV und $0,2^\circ$ erreicht [81, 93]. Zur Bestimmung der Energieauflösung des Experimentes und der Lichtquelle wird eine Cu(111)-Oberfläche mittels Sputtern und Heizen präpariert, sodass der Oberflächenzustand bei Raumtemperatur in normaler Emissionsgeometrie mit $h\nu = 25,2$ eV, wie in Abb. 3.2(a) präsentiert, mit TOF 1 gemessen werden kann. Die Auflösung der Lichtquelle wird bestimmt, indem ein hochauflösender Linsenmodus ($E_{kin}^{spec} = 20$ eV, $E_{pass}^{spec} = 2$ eV) gewählt wird, bei dem die Auflösung der MCP die Energieauflösung des Spektrometers mit $\Delta E_{TOF} = 8$ meV limitiert. Der Oberflächenzustand von Cu(111) besitzt bei Raumtemperatur eine intrinsische Breite von $\text{FWHM} = 40$ meV, wobei im Experiment $\Delta E = (85 \pm 5)$ meV gemessen wird [94]. Damit ergibt sich für die Auflösung der Lichtquelle $\Delta E_{light} = (75 \pm 9)$ meV in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen [84]. Dort wurde auch gezeigt, dass eine vergleichbare Energieauflösung für $h\nu = 30,0$ eV bestimmt wird.

Alle in dieser Arbeit präsentierten DPE-Experimente wurden hingegen mit $E_{kin}^{spec} = 8$ eV und $E_{pass}^{spec} = 60$ eV durchgeführt. In diesem Linsenmodus wird auf die maximale Energieauflösung zugunsten eines breiten Intervalls detektierbarer kinetischer Energien verzichtet. Elektronen mit kinetischen Energien um 5 eV werden mit $\Delta E_{TOF} = 50$ meV und

für $E_{kin} = 25$ eV mit $\Delta E_{TOF} = 180$ meV detektiert [32, 91]. Um eine Abbildung in diesem breiten Energieintervall zu ermöglichen, werden die gemessenen Daten mit der Simulation verglichen. Für $E_{kin} = 4$ eV bis 18 eV ist die Zuordnung der Elektronen zu den gemessenen Trajektorien eindeutig, für $E_{kin} \geq 18$ eV und $E_{kin} \leq 4$ eV treten jedoch mehrdeutige Zuordnungen auf. Wir konnten zeigen, dass diese Elektronen mittels Wichtungsfaktoren trotzdem zu den Spektren beitragen können, was jedoch in der Energieauflösung von 180 meV bei diesen kinetischen Energien zu berücksichtigen ist [91]. Außerdem finden wir für $E_{kin} \geq 14$ eV eine Verringerung der energieabhängigen Winkelakzeptanz auf 5° bei $E_{kin} = 30$ eV. Damit Spektren bei unterschiedlichen Photonenenergien vergleichbar sind, wird die Winkelakzeptanz in Form einer energieabhängigen Transmissionskorrektur in den Spektren berücksichtigt.

Im Linsenmodus (Wide Angle Mode, $E_{kin}^{spec} = 8$ eV, $E_{pass}^{spec} = 60$ eV), in dem auch DPE-Experimente durchgeführt wurden, wurden SPE-Spektren an O/Ru(0001) und 5 ML C₆₀ auf SrTiO₃(001) aufgenommen. Dazu wurde die Probe in Geometrie des normalen Strahleneinfalls mit beiden Detektoren gleichzeitig gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2(b,c) präsentiert. Man findet in Abb. 3.2(b) für beide Spektrometer eine mittels Fehlerfunktion angepasste Fermikante bei unterschiedlichen kinetischen Energien. Obwohl die baugleichen Geräte in ihrem Arbeitsabstand mit optimierter Winkelakzeptanz gleichzeitig messen, unterscheiden sich die Spektrometerabbildungen in der kinetischen Energie am Detektor über den ganzen spektralen Bereich um 300 meV. Zur Bewertung der Bindungsenergie E_B von Elektronen in SPE sind daher Referenzmessungen an metallischen Systemen, wie in Abb. 3.2(b) gezeigt, unabdingbar.

Die Abbildung der Spektrometer über einem breiten Intervall kinetischer Energien wurde geprüft, indem SPE-Messungen an C₆₀ mit TOF 1 im Rahmen der Masterarbeit von Kathrin Plass durchgeführt wurden [92]. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2(c) dargestellt. Man findet für die besetzten Molekülorbitale bei $h\nu = 30,0$ eV gaußartige Intensitätsmaxima bei E_{kin} zwischen 24 eV und 16 eV, unter Berücksichtigung von Abb. 3.2(b) wird die Darstellung über E_B gewählt. Für $h\nu = 25,2$ eV ($11,2$ eV $\leq E_{kin} \leq 19,2$ eV) und $h\nu = 22,8$ eV ($8,8$ eV $\leq E_{kin} \leq 16,8$ eV) lassen sich die Bindungsenergien der Maxima im Rahmen der Auflösung reproduzieren. Die jeweiligen Positionen der Maxima bei $h\nu = 25,2$ eV sind zum Vergleich durch gestrichelte Linien markiert. Nach der Konvertierung der Daten erhält man also eine lineare Spektrometerabbildung, sodass ein Vergleich zwischen hochenergetischen SPE-Elektronen und den zu diesen Zuständen äquivalenten niederenergetischen DPE-Elektronenpaaren ohne weiteres möglich ist. Für DPE wird für die paarweise niederenergetischen Elektronen eine Energieauflösung von $\Delta E_{TOF} = 200$ meV abgeschätzt [95]. Anhand von Gl. (2.20) wurde diskutiert, dass unter Kenntnis der DOS eine Bewertung von Bindungsenergieunterschieden von schwach korrelierten Elektronenpaaren relativ zu Einzelelektronenzuständen in der CS-Theorie möglich ist. Es werden in dieser Arbeit als Näherung der DOS SPE-Daten verwendet. Mit den beiden Detektoren werden SPE-Spektren unter den exakt gleichen Bedingungen, wie in den DPE-Messungen, aufgezeichnet.

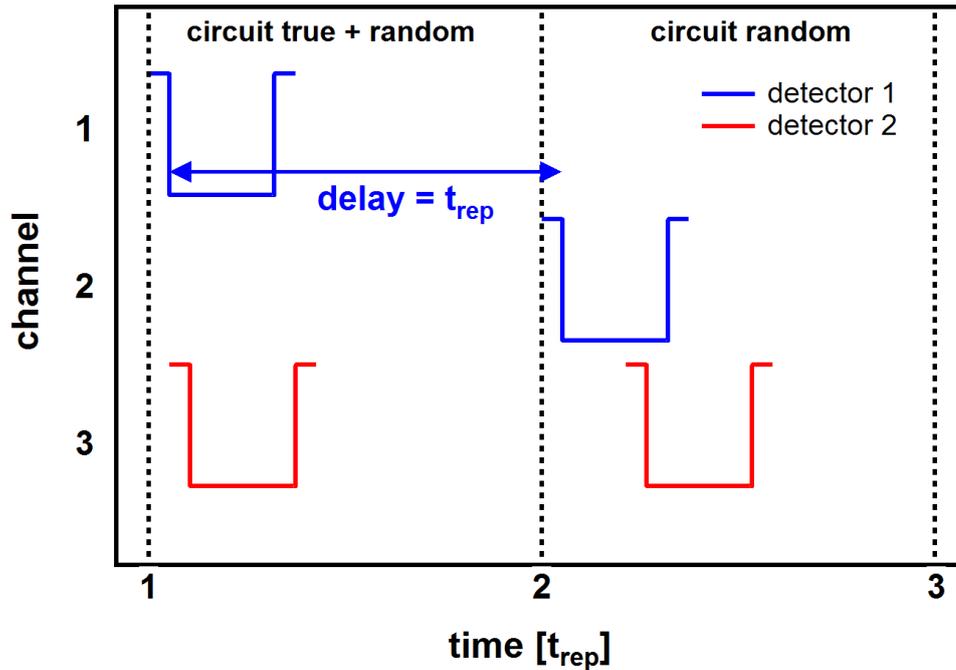


Abb. 3.3: Schematischer Messaufbau zu Bestimmung der Zählrate der zufälligen (random) und echten (true) Paare [96]. Zwei Schaltkreise ermitteln als logisches UND das Vorhandensein von Signalen in jeweils Kanal 1 und 3, sowie Kanal 2 und 3. Kanal 1 und 3 werden aus den MCP-Signalen von jeweils Detektor 1 und 2 gebildet. Kanal 2 enthält das um f_{rep}^{-1} verzögerte Signal von Detektor 1.

Sowohl Probenposition, als auch Lichtquellen- und Spektrometereinstellung sind identisch, wodurch insbesondere kinetische Energien in SPE- und DPE-Spektren vergleichbar sind. Die Faltung der Spektren der beiden Detektoren bildet daher aus experimenteller Sicht eine direkte Referenz für die Bewertung korrelationsinduzierter Bindungsenergieverschiebungen von Elektronenpaaren gegenüber Einzelelektronen. Während für einfache Materialsysteme wie Metalle eine DOS aus theoretischen Berechnungen des Valenzbandes vergleichsweise zuverlässig ist, sind solche Analysen für komplexe Materialsysteme mit mehreren Komponenten, wie für die hier betrachteten Perovskite, aufwendiger. Zum Beispiel sind experimentell bestimmte Bandlücken oder durch Defekte induzierte Zustände nur unter hohem Aufwand modellierbar [77, 78].

3.2 Datenaufnahme und Statistik

3.2.1 Echte und zufällige Paare

Nachdem im letzten Abschnitt die Funktionsweise des experimentellen Aufbaus erläutert wurde, wird in diesem Abschnitt auf die Konzepte der SPE- und DPE-Datenaufnahme eingegangen. Grundsätzlich werden in DPE-Messungen Paare detektiert, die aus verschiedenen Prozessen entstehen können. Es wird im Folgenden auf die Entstehung des

Messsignals und der verschiedenen Beiträge eingegangen. Zur Differenzierung sind einige statistische Überlegungen notwendig. Sie wurden im Detail auch in früheren Arbeiten diskutiert [84].

Dazu wird in diesem Abschnitt ein Schaltkreis vorgestellt, der im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurde. An ihm werden zum einen grundlegende Konzepte der Datenaufnahme verdeutlicht, zum anderen sind Aussagen über die Signalanteile während eines laufenden DPE-Experiments direkt zugänglich. Es wird ein materialabhängiger Parameter b abgeleitet, der die Emissionsrate von Paaren gegenüber Einzelelektronen charakterisiert. Sie wird im Rahmen dieser Arbeit für die Systeme Ru(0001), SrTiO₃(001), Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄(001) und EuTiO₃(001) bestimmt und mit NiO und Ag(001) aus früheren Arbeiten verglichen [46, 84].

Entstehung des Messsignals: In einer SPE-Messung gelangt ein Elektron auf eines der beiden MCP. Es wird ein Puls erzeugt und elektronisch verstärkt, der sowohl der Ermittlung der Flugzeit des Elektrons dient, als auch als Trigger-Signal verwendet wird, um die Messung der Ortskoordinate beziehungsweise des Einschlags auf den DLD auszulösen. Analog dazu wird ein Elektronenpaar detektiert, indem ein Trigger-Signal erzeugt wird, wenn an beiden Detektoren innerhalb eines Zeitfensters von 150 ns ein MCP-Signal vorliegt. Die notwendige Bedingung für ein echtes Paar ist die Emission innerhalb eines Lichtpulses. Nur dann werden die Messungen der Flugzeiten der beiden Elektronen und ihrer Positionen auf den DLD ausgelöst. Im Prinzip ist auch die Messung jedes einzelnen Photoelektrons auf beiden Detektoren möglich, ohne diese Vorselektion durchzuführen. Nachträglich muss dann jedoch unter hohem Rechenaufwand ermittelt werden, welche Ereignisse die Paarbedingung erfüllen. In den Messungen dieser Arbeit werden an den Detektoren zwischen 10^2 bis 10^4 mal mehr Einzelelektronen als DPE-Paare gemessen.

Dies verdeutlicht, dass neben Paaren, die als echte (true) Paare mit einer Rate N_{true} zum Beispiel durch DPE entstehen, auch solche Paare detektiert werden, die aus Absorption von zwei Photonen resultieren. Die Rate dieser zufälligen (random) Paare wird im folgenden als N_{random} bezeichnet. Die Messschaltung detektiert beide Prozesse in Superposition, es gilt $N_{Coinc} = N_{true} + N_{random}$. Grundsätzlich lassen sich echte Paare daher nicht getrennt von zufälligen Paaren erfassen, jedoch können N_{random} selektiv bei hohem Photonenfluss ϕ gemessen werden, während N_{true}/N_{random} mit abnehmendem ϕ zunimmt [46, 84]. Durch die Messung von N_{Coinc} bei Variation von ϕ können so im Rahmen des etablierten Messaufbaus Aussagen zum Verhältnis N_{true}/N_{random} getroffen werden.

Direkte Bestimmung von N_{true}/N_{random} : Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Messschaltung um einen weiteren Aufbau ergänzt [96]. Er besteht aus zwei Schaltkreisen und ist schematisch in Abb. 3.3 präsentiert. Dort sind die MCP-Signale der beiden Detektoren gezeigt, die von den zwei Schaltungen separat ausgewertet und gezählt werden. Kanal 1 entspricht dem Detektorsignal von Detektor 1 und Kanal 2 dem Signal von Detektor 1, das um $t_{rep} = f_{rep}^{-1}$ verzögert ist. Kanal 3 entspricht dem MCP-Signal von Detektor 2. Während Schaltkreis 1 (true+random) die Koexistenz von Signalen in Kanal 1 und 3 prüft,

zählt Schaltkreis 2 diese für Kanal 2 und 3.

Die Funktionsweise soll kurz an einem Messszenario verdeutlicht werden. Zum Referenzzeitpunkt 1 startet die Messung. Es wird innerhalb des Zeitfensters für Paare an beiden MCP (Kanal 1 und 3) ein Elektron detektiert und damit die Messung des Elektronenpaares ausgelöst. Wird ein Tiggersignal durch ein solches echtes oder zufälliges Elektronenpaar erzeugt, wird dieses durch Schaltkreis 1 gezählt. Das Signal von Detektor 1 wird zusätzlich dupliziert und um den zeitlichen Abstand zweier Lichtpulse t_{rep} verzögert (Kanal 2). Ein zweiter Lichtpuls erreicht die Probe nach t_{rep} und ein einzelnes Photoelektron wird emittiert. Es wird von Detektor 2 gemessen und erzeugt damit nur ein MCP Signal in Kanal 3. Als Konsequenz wird kein Elektronenpaar in Schaltung 1 gezählt. Schaltung 2 (random) prüft jedoch parallel dazu das Vorhandensein eines Signals von Detektor 2 und des verzögerten Signals von Detektor 1. Es zählt also hier ein zufälliges Elektronenpaar. Es werden die beiden Schaltkreise bei konstanter Einzelelektronenzählrate, also konstantem Photonenfluss ϕ , über eine Integrationszeit betrieben und damit die jeweiligen Zählraten N_{coinc} und N_{random} bestimmt.

In Abb. 3.4 ist eine solche Auswertung für Messungen an $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ bei Anregung mit $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ präsentiert. In Abb. 3.4(a,oben) ist die Rate N_{coinc} aus Schaltkreis 1 also die gesamte Zählrate ($N_{true} + N_{random}$) als Funktion der Einzelzählrate N_{single} dargestellt. In doppellogarithmischer Skalierung erhält man den bereits in früheren Publikationen diskutierten charakteristischen Kurvenverlauf [46, 84]. Für kleine Einzelzählraten ist $N_{coinc} \propto N_{single}$, da bei DPE nur ein Photon beteiligt ist. Für große Zählraten ist im Kontrast dazu $N_{coinc} \propto N_{single}^2$. Dies ist charakteristisch für die Emission von zwei Elektronen durch zwei absorbierte Photonen N_{random} , also zwei unabhängige SPE-Prozesse [46, 84, 96]. Für die Durchführung einer DPE-Messung ist es notwendig die Zählrate zu kennen, bei der die Rate echter und zufälliger Paare gleich ist. Aus einer Anpassung mit $y = ax^2 + bx$ ergibt sich für diesen Punkt eine Einzelzählrate von $N_{single,even} = b/a$ mit einer Rate gemessener echter Paare $N_{true} = N_{random} = b \cdot N_{single,even}$. Für eine solche Analyse ist immer eine gesonderte Messung von N_{coinc} als Funktion von N_{single} nötig. Dabei muss N_{single} über viele Größenordnungen variiert werden. Jedoch erhält man insbesondere relevante Zählraten für DPE, also das größte Verhältnis N_{true}/N_{random} , für sehr kleine N_{single} . Große N_{single} sind hauptsächlich für SPE-Messungen von Interesse und insbesondere für die höchsten Photonenenergien der HH kaum mit der nötigen Stabilität zu gewährleisten. Eine Analyse wie in Abb. 3.4(a,oben) ist dann schwer möglich.

Dies wird jedoch vereinfacht, wenn zusätzlich Schaltkreis 2 berücksichtigt wird. Hier werden nur zufällige Paare gemessen, eine Anpassung mit $N_{coinc} = \alpha \cdot (N_{single})^k$ mit $k \approx 2$ wird nachgewiesen. Bildet man nun das Verhältnis (*ratio*) der beiden Schaltkreise und setzt die eingeführte Parametrisierung ein, erhält man

$$ratio = \frac{true + random}{random} = \frac{a}{\alpha} + \frac{b}{\alpha} \cdot \frac{1}{N_{single}}. \quad (3.1)$$

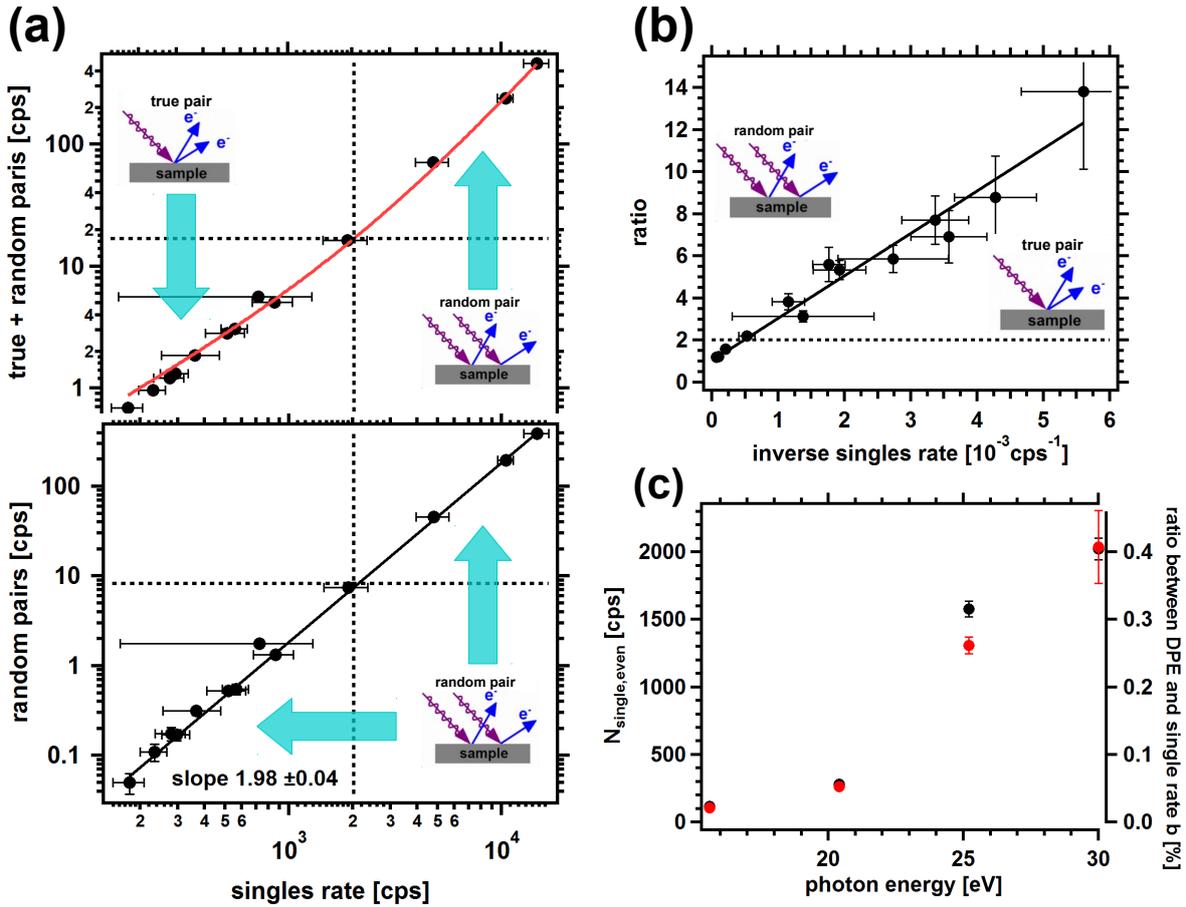


Abb. 3.4: Für $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ Messung der (a) Gesamtzahlzählrate detektierter Paare N_{coinc} und zufälliger Paare N_{random} in Abhängigkeit der Einzelzählrate bei Anregung mit $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ und (b) Verhältnis der Zählraten aus (a) zueinander [96]. Rote durchgezogene Linie in (a) ist eine Anpassung mit $y = ax^2 + bx$ mit $a = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ s}$ und $b = (0,41 \pm 0,03) \%$, schwarze Linie unten entspricht einer Anpassung mit $y = \alpha x^k$ mit $k = 1,98 \pm 0,04$ und $\alpha = 2,2_{-0,5}^{+0,7} \cdot 10^{-6} \text{ s}$. In (b) lineare Anpassung mit $y = mx + n$ und $m = (2020 \pm 131) \text{ s}^{-1}$ und $n = 1,03 \pm 0,35$. Gestrichelte Linien markieren den Punkt $N_{\text{single,even}}$ mit $N_{\text{true}} = N_{\text{random}}$. (c) Photonenenergieabhängigkeit von $N_{\text{single,even}}$ aus Anpassung wie in (a) in rot und aus Anpassung wie in (b) in schwarz.

Stellt man, wie in Abb. 3.4(b) $ratio$ in Abhängigkeit der inversen Einzelzählrate N_{single}^{-1} dar, erhält man eine lineare Anpassung. Der Schnittpunkt mit der y -Achse ergibt sich mit $1,03 \pm 0,35$, sodass $a \approx \alpha \approx f_{\text{rep}}^{-1}$ mit Gl. (3.1) nachgewiesen wird. Anschaulich bedeutet dies, dass die zufälligen Paare in beiden Schaltkreisen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit gemessen werden, die invers mit f_{rep} skaliert. Somit entspricht der Anstieg $m = N_{\text{single,even}} = b/a$. Man kann mit dieser Schaltung also parallel zu einer DPE-Messung das Verhältnis von echten zu zufälligen Paaren $N_{\text{true}}/N_{\text{random}} = ratio - 1$ bestimmen. Diese Information kann zur Abschätzung der Messzeit genauso dienen, wie als Indikator der Probenqualität während der Langzeitmessung und zur Absicherung der Funktionalität der Datenaufnahme zum Beispiel gegen elektronische Störsignale. Darüber hinaus ist $N_{\text{single,even}}$ beziehungsweise $b = a \cdot N_{\text{single,even}}$ eine für das jeweilige Material charakteristische Größe und abhängig von der Anregungsenergie [46, 84]. Die Materialkonstante kann während der DPE-Messung

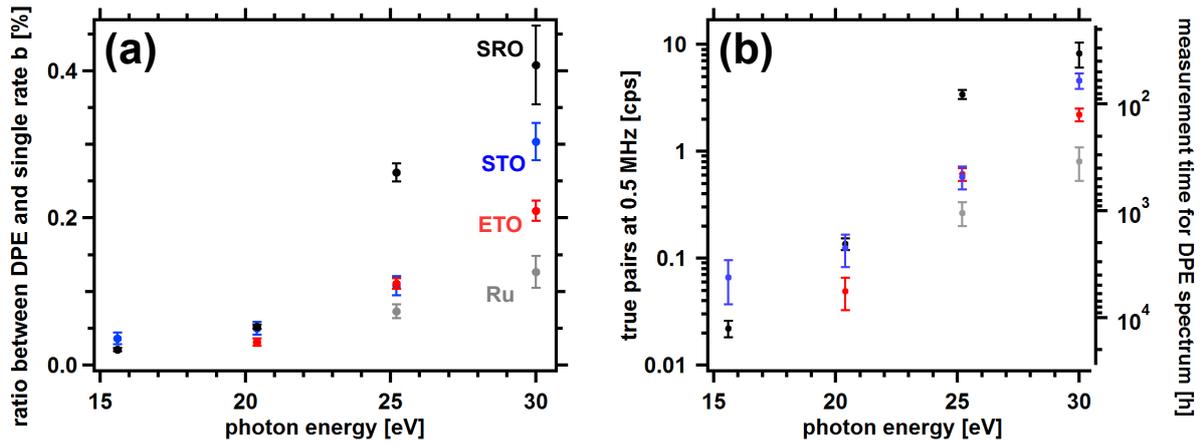


Abb. 3.5: Photonenenergieabhängigkeit (a) der Materialkonstante b für $Sr_2Ru_{0.8}Ti_{0.2}O_4(001)$ (schwarz), O/Ru(0001) (grau), $SrTiO_3$ (blau) und $EuTiO_3$ (rot) ermittelt aus der doppellogarithmischen Darstellung wie in Abb. 3.4(a, oben) und (b) aus dem Parameter b berechnete Zählraten echter Paare für $N_{true} = N_{random}$ bei $f_{rep} = 0,5$ MHz. Dazu in (b) die resultierende Messzeit für ein 2D-DPE-Datensatz mit 10^6 Paaren.

direkt aus dem Vergleich der Zählraten der Schaltkreise extrahiert werden, wenn die Einzelzählrate bekannt ist.

3.2.2 Materialabhängige Zählraten

In Abb. 3.4(c) wird die etablierte Methode zur Bestimmung dieser Materialkonstanten b mit der im letzten Abschnitt Eingeführten verglichen. Dazu wird die vorher beschriebene Messung mit beiden Schaltkreisen für mehrere Photonenenergien und Einzelzählraten durchgeführt und $N_{single, even}$ jeweils aus Anpassung von N_{coinc} , wie in Abb. 3.4(a) und durch Berechnung von $ratio$, wie in Abb. 3.4(b), bestimmt. Für alle Photonenenergien findet man eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Methoden. Aus Kenntnis von $N_{single, even}$ und f_{rep} lässt sich in Abb. 3.4(c) außerdem direkt die Materialkonstante b angeben. Für $Sr_2Ru_{0.8}Ti_{0.2}O_4(001)$ ermittelt man so bei $h\nu = 30,0$ eV die bisher höchsten bestimmten Werte mit $b = 0,4$ %. Für NiO wurde in einer früheren Arbeit $b = 0,37$ % ermittelt, für Ag(001) dagegen $b = 0,05$ % [46, 84]. Während b an NiO für $h\nu \leq 25$ eV deutlich kleiner bestimmt wird, ist es trotzdem für alle betrachteten Photonenenergien größer als in Ag(001). Es wurde jedoch schon anhand dieser Messungen darauf hingewiesen, dass Augeremission unter Beteiligung des O 2s Rumpfniveaus eine Rolle für diesen Befund spielen könnte [46, 84]. Es ist also $b_{SRO} > b_{NiO} > b_{Ag}$. Eine mögliche Erklärung hierfür wird in Abs. 5.4.1.2 und Abs. 5.4.2.2 diskutiert. Neben O 2s Zuständen bei Bindungsenergien zwischen 22 eV und 24 eV werden in Photoemission auch Sr 4p Zustände zwischen 18 eV und 20 eV beobachtet [97]. Durch Augeremission allein können die beobachteten Intensitätsverhältnisse nicht vollständig erklärt werden.

Der Parameter b ist für die in dieser Arbeit besprochenen Proben, mittels der Anpas-

sung aus Abb. 3.4(a,oben) bestimmt und in Abb. 3.5(a) für vier Photonenenergien dargestellt. Insgesamt findet man für $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ $b_{Ag} < b_{Ru} < b_{ETO} < b_{STO} < b_{NiO} < b_{SRO}$. Neben der Möglichkeit von Augerpaaremission müssen zur Bewertung der unterschiedlichen b auch die effektive Coulombwechselwirkung der Elektronen und die Bandstruktur selbst berücksichtigt werden, aus der bei den jeweiligen Photonenenergien die Paaremission stattfindet [98]. Diese Analysen werden anhand von 2D-Energieverteilungen der Elektronenpaare in den nächsten Kapiteln durchgeführt.

Eine Abschätzung der Messzeit eines solchen DPE-Datensatzes bei einer Einzelzählrate N_{single} erhält man, indem die Anzahl echter Paare mit $N_{true} = b \cdot N_{single}$ abgeschätzt wird. Wählt man beispielsweise $N_{single} = N_{single,even}$, so ergibt sich $N_{true} = b^2 \cdot f_{rep}$. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit Repetitionsraten des Lasers von 0,5 MHz gearbeitet. Unter diesen Bedingungen erhält man für die verschiedenen Probensysteme N_{true} wie in Abb. 3.5(b) gezeigt. Damit die Spektren mit einer befriedigenden Statistik in den 2D-Energieverteilungen ausgewertet werden können, werden Datensätze in einer Größenordnung von 10^6 echten Paaren gemessen. Man kann aus den Zählraten echter Paare also direkt, wie in Abb. 3.5(b) vorgenommen, die Messdauer eines Spektrums berechnen. Diese kann wenige Tage bis hin zu mehreren Wochen betragen. Für die Messung der 2D-Energieverteilungen der Paare, wie sie in Kap. 4 und Kap. 5 gezeigt werden, wird zur Minimierung des Fehlers durch zufällige Paare die Gesamtzählrate so gewählt, dass $N_{true}/N_{random} \approx 3$ ist, sofern dadurch die Messzeit unterhalb eines Monats bleibt. Für O/Ru(0001) wurde $N_{true}/N_{random} \approx 1,5$ gewählt, um die Messzeit auf einige Wochen zu begrenzen.

Die Auflösung der kinetischen Energien in den Flugzeitspektren wird mit zeitlichen Abständen zwischen den langsamsten und schnellsten Elektronen von 100 ns bis 300 ns erreicht. Daher liegt eine Limitierung der DPE-Flugzeitspektroskopie bei Repetitionsraten von $f_{rep,max} = 3 \text{ MHz}$ bis 10 MHz [90]. Bei diesen f_{rep} muss ein Lasersystem an dem hier verwendeten Aufbau zur Erzeugung HH mit ungefähr $20 \mu\text{J}$ Pulsenergie eine Gesamtleistung von 60 W bis 200 W bereitstellen. Solche Systeme werden bereits kommerziell vertrieben. In dieser Limitierung dauern DPE-Experimente Tage. Mit dem hier vorgestellten Aufbau könnten dann erstmals DPE-Experimente an angeregten Systemen durchgeführt und die Dynamik korrelierter Zustände studiert werden.

In verschiedenen Pionierexperimenten wurde in der Vergangenheit DPE an Synchrotron-Endstationen gemessen [22, 27, 34, 35]. Jedoch ist dort die Messzeit und die Repetitionsrate limitiert. Durch die Nutzung einer HH Lichtquelle kann dagegen eine um ein Vielfaches höhere Anzahl an Paaren gemessen werden, was eine höhere Energieauflösung ermöglicht, da die Messzeiten im Prinzip unbegrenzt sind. So kann die Elektronenwechselwirkung im Valenzband detailliert untersucht werden. Die hier diskutierten Oberflächen sind dabei zum Teil reaktiv gegen Restgas. In den jeweiligen Abschnitten dieser Arbeit wird daher die Präparation der Probe und die Kontrolle der Oberfläche eine wichtige Rolle spielen. Zum Teil wird zur Sicherung der Oberflächenqualität der Probe über den gesamten Messzeitraum der DPE-Experimente täglich neu präpariert. Ich werde zeigen, dass die Kontrolle der

Oberflächenqualität unter dem Einfluss des Restgases für die hier besprochenen Systeme möglich ist. Die teilweise aufwendige Charakterisierung der Proben erfolgt dabei auch in anderen Messkammern. Ein Proben transfer zwischen den Systemen wird mindestens unter Hochvakuumbedingungen mittels eines Vakuumkoffers durchgeführt.

4. Doppelphotoemission an Metallen

In diesem Kapitel werden Messdaten zur Einzelphotoemission und Doppelphotoemission an zwei metallischen Modellsystemen präsentiert. Zuerst sollen Messungen an Ag(001), die im Rahmen der Doktorarbeit von Andreas Trützscher bereits diskutiert wurden, erneut beleuchtet werden [32, 84]. Die hohe Leitfähigkeit dieses Stoffes resultiert aus sp -Zuständen an E_F , die in SPE sichtbar werden. In DPE konnten wir jedoch keine Paaremission an der Fermienergie nachweisen. Ich werde auf die offenen Fragen eingehen, die sich aus diesen Daten ergeben, um daraufhin die Ergebnisse an Ru(0001) zu präsentieren, das d -Zustände an E_F besitzt. Zuletzt werden sowohl die Ergebnisse für Ag(001) als auch Ru(0001) jeweils für Summenenergien und Differenzenergien im Rahmen der Cini-Sawatzky-Theorie analysiert.

4.1 Ag(001)

Ag ist ein Edelmetall und besitzt atomar eine $4d^{10}5s^1$ Elektronenkonfiguration. Als Festkörper beruht die hohe Leitfähigkeit auf einem sp -Band zwischen E_F und $E_B = 4\text{ eV}$. Die voll besetzten $4d$ -Zustände führen zu prominenten Emissionslinien in SPE bei $E_B > 4\text{ eV}$ [19]. Im folgenden werden Daten präsentiert, die an unserem Experiment im Rahmen der Dissertation von Andreas Trützscher gemessen wurden [84]. Die Präparation der Ag(001)-Oberfläche sowie die Messbedingungen sind dort ausführlich beschrieben. Die Reinheit der Oberfläche wurde mittels Augerelektrovenspektroskopie, die Ordnung mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) überprüft. k_x und k_y sind jeweils in Richtung $\bar{\Gamma X}$ der fcc-Oberfläche orientiert. Mit in k_y -Richtung polarisiertem Licht einer Photonenenergie von $h\nu = 32,3\text{ eV}$ und unter normalem Strahleinfall in der in Abs. 3.1 beschriebenen Geometrie wurden Elektronenpaare angeregt. In einem erweiterten Winkelmodus (WAM) wurden die Elektronen mit einer Winkelakzeptanz von $\pm 15^\circ$ und mit $E_{kin,spec} = 8\text{ eV}$ bzw. $E_{pass,spec} = 60\text{ eV}$ detektiert. Es wurde für die gezeigten Spektren die energieabhängige Raumwinkelakzeptanz berücksichtigt [91].

In Abb. 4.1(a) ist das Paarspektrum bei hohem Photonenfluss und damit hoher Paarzahlrate von 800 Paaren/s dargestellt. Wie in Abs. 3.2 erläutert, werden in einer solchen Messung im wesentlichen zufällige Paare gemessen, die aus der Einzelphotoemission zweier Elektronen bei der Absorption von zwei Photonen resultieren. Dies ist im Piktogramm daneben gezeigt. Im starken Kontrast dazu emittiert ein echtes Paar nach der Absorption eines

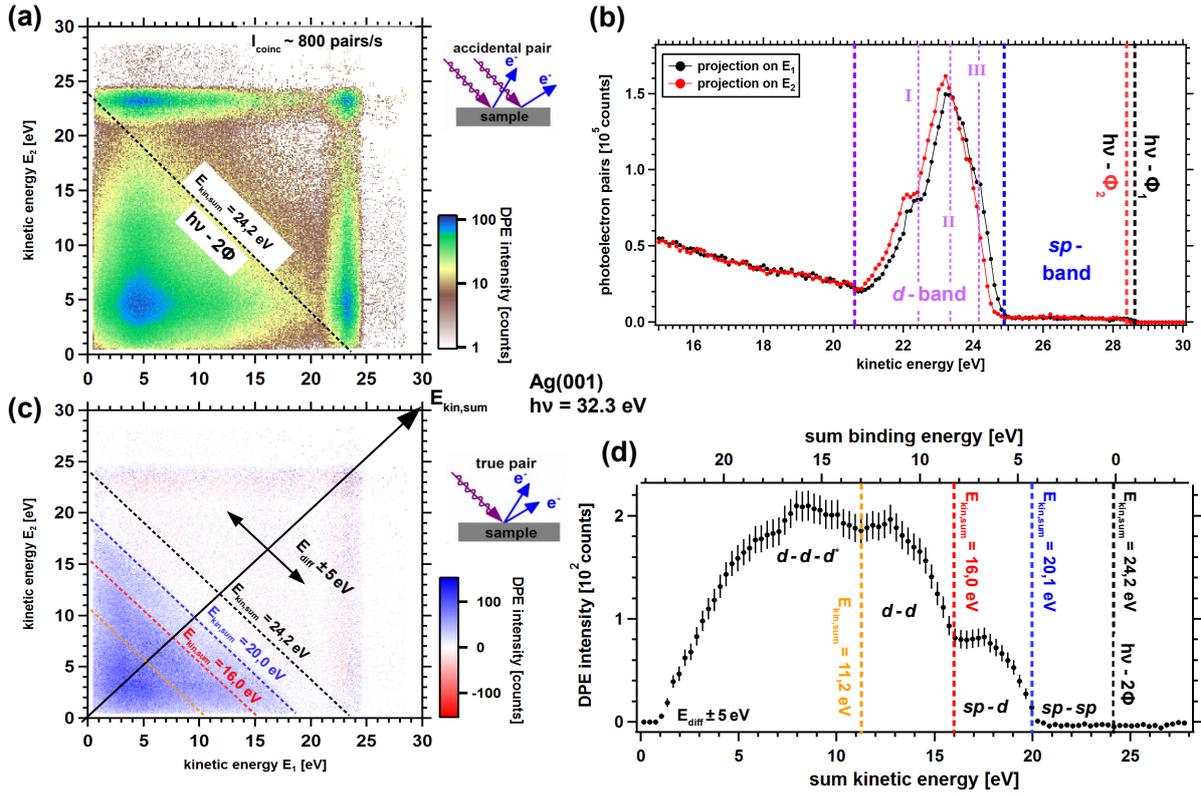


Abb. 4.1: 2D-Energiespektren von Ag(001) bei hohem (a) und niedrigem Fluss (c) bei $h\nu = 32,3$ eV gemessen in der Arbeit von Andreas Trützscher [84]. (b) daraus resultierenden Linienprofile bei Projektion von (a) auf die beiden Einzelenergieachsen E_1 und E_2 . (d) Projektion von (c) auf die diagonale Summenenergieachse in einer Breite von $E_{diff} = \pm 5$ eV um die Mitte.

einzelnen Photons. In diesem Fall unterliegt die Summe der einzelnen kinetischen Energien der Elektronen $E_{kin,sum} = E_1 + E_2$ der Energieerhaltung, sodass die maximale kinetische Summenenergie $E_{kin,sum}^{max}$ durch

$$E_{kin,sum}^{max} = h\nu - 2\Phi, \quad (4.1)$$

gegeben ist. Die entsprechende Diagonale ist in Abb. 4.1(a) bei $E_{kin,sum} = 24,2$ eV eingezeichnet. Oberhalb dieser gestrichelten Linie können keine echten Paare existieren. Es wird deutlich, dass die gemessene Intensität hauptsächlich aus Absorption zweier Photonen resultiert.

Damit kann das gemessene 2D-Spektrum $I_{paar}(E_1, E_2)$ als ein SPE-Spektrum $I_1(E_1)$ entlang E_1 verstanden werden, dessen Intensität mit dem Spektrum $I_2(E_2)$ des anderen Spektrometers gewichtet wird, also

$$I_{paar}(E_1, E_2) = I_1(E_1) \cdot I_2(E_2). \quad (4.2)$$

Demzufolge können aus der Projektion von I_{paar} auf die jeweiligen Achsen die Einzelphotoemissionsspektren für beide Spektrometer gewonnen werden, die in Abb. 4.1(b) dargestellt sind. Die x-Achse stellt dabei die kinetische Energie dar, mit der ein Elektron auf den

jeweiligen Detektor trifft. Für beide Spektren ist, wie bereits in Abs. 3.1 besprochen, eine konstante Verschiebung von 250 meV zwischen der rot und schwarz gestrichelten Fermikante zu bestimmen. Darüber hinaus ist das sp -Band jeweils von E_F bis $E_{kin} = 25$ eV (blau gestrichelte Linie) markiert und das d -Band direkt darunter bis $E_{kin} = 20,7$ eV identifizierbar. Im d -Band können für das schwarze Spektrum drei Emissionslinien bei E_{kin} von 22,4 eV (I), 23,4 eV (II) und 24,2 eV (III) getrennt bestimmt werden [99]. Die steigende Untergrundintensität für sinkende kinetische Energien ist auf Sekundärelektronenprozesse, wie inelastische Streuung oder Mehrteilchenanregungen wie beispielsweise DPE zurückzuführen.

Neben der Messung mit hoher Zählrate aus Abb. 4.1(a) wurde ebenfalls ein 2D-Spektrum mit geringerer Zählrate von 1,7 Paaren/s gemessen. Dieses weist, wie in Abs. 3.2 dargelegt, einen signifikant höheren Anteil an echten Paaren auf als die Messung bei hoher Zählrate. Demzufolge kann Abb. 4.1(a) als Untergrundkorrektur zu dieser Messung betrachtet werden [84], die Differenz beider ergibt das untergrundkorrigierte 2D-Spektrum der echten Paare in Abb. 4.1(c). Es sind entlang der verschiedenen eingezeichneten Diagonalen Stufenkanten zu erkennen. In Anlehnung an Gl. (4.1) kann man die aus SPE erwartete Kante für Emission eines Paares mit

$$E_{kin,sum} = h\nu - 2\Phi - (E_{B,SPE,1} + E_{B,SPE,2}), \quad (4.3)$$

aus den jeweiligen Einzelelektronenbindungsenergien $E_{B,SPE,1}$ und $E_{B,SPE,2}$ berechnen. Die diagonalen Stufen entsprechen daher der Emission von Paaren aus verschiedenen Bändern, deren Paarbindungsenergie $E_{B,sum}$ wohl definiert sein muss. Zur weiteren Auswertung werden die 2D-Spektren senkrecht zu $E_{kin,sum}$ summiert, diese Achse wird als $E_{diff} = E_1 - E_2$ bezeichnet. Durch Projektion der DPE-Intensität aus Abb. 4.1(c) in einer Breite von $E_{diff} = \pm 5$ eV auf die eingezeichnete Diagonale $E_{kin,sum}$ erhält man Abb. 4.1(d). Ähnlich zu Gl. (4.3) lässt sich die gemessene Bindungsenergie eines Paares als

$$E_{B,sum} = h\nu - 2\Phi - E_{kin,sum}, \quad (4.4)$$

schreiben. Diese ist als zweite x-Achse in Abb. 4.1(d) angegeben. Die Stufenkanten aus Abb. 4.1(c) werden in dieser Projektion deutlich sichtbar und können analog zu Abb. 4.1(c) der Emission von Paaren aus sp - und d -Orbitalen unterhalb von $E_{B,sum} = 4,2$ eV, sowie $d-d$ -Paaren unterhalb von $E_{B,sum} = 8,2$ eV zugeordnet werden. Zudem ist ein dritter Anstieg bei $E_{B,sum} = 13$ eV zu erkennen, der auf eine Anregung von drei d -Elektronen zurückzuführen ist [32]. Jedoch ist keine signifikante Emission von echten Paaren ausschließlich aus dem sp -Band zu beobachten [34]. Inwieweit sich diese Ergebnisse aus den Daten zur SPE beschreiben lassen, wird in Abs. 4.3 erläutert. In Abs. 3.2 wurde die Bedeutung von echten und zufälligen Paaren und ihrer statistischen Verteilung in Abhängigkeit der Summenenergie besprochen. Daraus ergibt sich die Frage nach der Sensitivität des experimentellen Aufbaus insbesondere in der Nähe der maximalen Summenenergie $E_{kin,sum}^{max}$, bei der Elektronen von der Fermienergie erwartbar wären. Dazu soll im folgenden ein

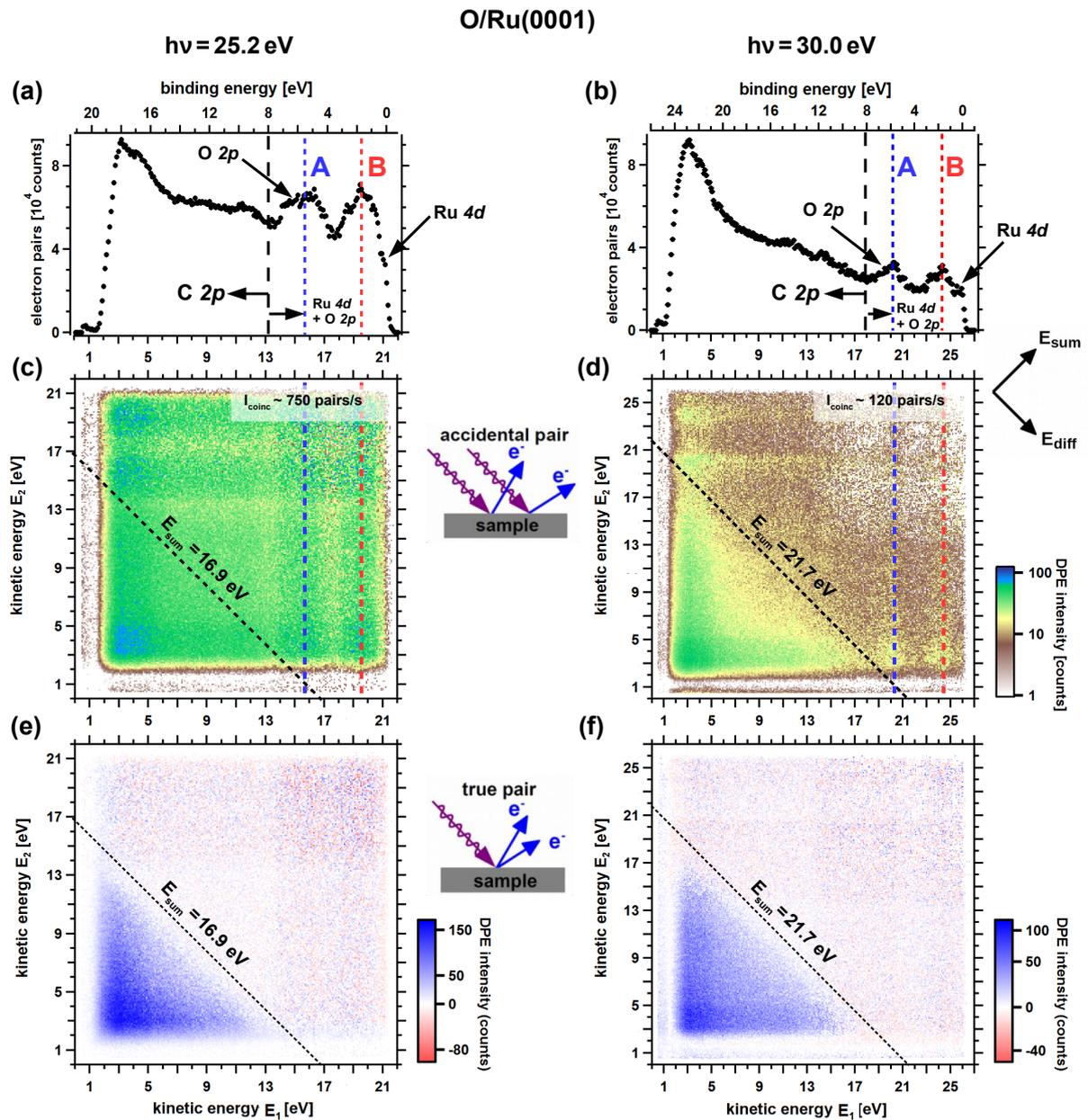


Abb. 4.2: Photoemissionspektren von $3\text{O}(2\times 2)/\text{Ru}(0001)$ bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ (links) und $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ (rechts). Die Einzelphotoemissionspektren in (a) und (b) sind jeweils abgeleitet aus den 2D-Spektren der zufälligen Paare (c) und (d) durch Projektion auf E_1 . In (e) und (f) sind die untergrundkorrigierten 2D-Spektren der echten Paare dargestellt. Gestrichelte schwarze Linien markieren die maximale Summenenergie echter Paare nach Gl. (4.1). Gestrichelte bunte Linien zeigen SPE-Emissionspeaks im Valenzband.

metallisches System mit d -Elektronen an E_F betrachtet werden.

4.2 Ru(0001)

Ruthenium zählt zu den Übergangsmetallen, kristallisiert in einer hcp-Struktur (hexagonal dichteste Packung) und befindet sich in der gleichen Hauptgruppe wie Ag. Jedoch besitzt es drei Elektronen weniger als dieses. Das Atom hat damit eine $4d^7 5s^1$ Elektro-

nenkonfiguration. Im Festkörper sind von den fünf d -Bändern zwei vollständig besetzt, die restlichen d -Bänder und das sp -Band kreuzen E_F , was zur guten Leitfähigkeit von Ruthenium beiträgt [100, 101]. Eine saubere Ru(0001)-Oberfläche wurde erhalten, indem die Probe in mehreren Zyklen für jeweils eine Minute auf bis zu 1400 K geheizt und anschließend bei $U_{sp} = 1$ keV für 15 min bei $p_{Ar} = 10^{-7}$ mbar (Ar-Partialdruck) gesputtert wurde. Die so entstandene von Kohlenstoffverunreinigungen verarmte Oberfläche wurde mittels Augerelektronenspektroskopie geprüft. Durch einen letzten 20 s Heizschritt bei 1300 K wurde die Oberfläche ausgeheilt und eine (1x1)-Struktur mittels LEED nachgewiesen. Für diese Probe entspricht $k_x = \overline{\Gamma M}$ und $k_y = \overline{\Gamma K}$. Zuletzt wurde die Ru(0001)-Oberfläche mit Sauerstoff passiviert. Dazu wurde die Probe für 58 s in einem Sauerstoff-Partialdruck von $p_{O_2} = 10^{-6}$ mbar bei 600 K geheizt, was zu einer 3O(2x2) Überstruktur mit 0.75 ML Bedeckung führt [102]. Diese war als (2x2)-Überstruktur in LEED nachweisbar. Die Präparationsschritte zur Passivierung der O/Ru(0001)-Oberfläche wurden täglich wiederholt.

Analog zu Abs. 4.1 wurden 2D-Spektren für O/Ru(0001) bei einer Photonenenergie von $h\nu = 25,2$ eV (21. Harmonische) und $h\nu = 30,0$ eV (25. Harmonische) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.2 präsentiert. Abb. 4.2(a) und (b) zeigen SPE-Spektren, die aus den 2D-Spektren in Abb. 4.2(c) und (d) bei hoher Zählrate durch Integration von Gl. (4.2) über E_2 gewonnen wurden. In den SPE-Daten sind jeweils mit gestrichelten Linien zwei dominante Emissionsstrukturen bei $E_B = 5,5$ eV (A) und $E_B = 1,8$ eV (B) markiert. Die hohe Sensitivität der Ru-Oberfläche auf Adsorbate wurde experimentell [100, 103–107] und theoretisch festgestellt [101, 108]. Eine saubere Ru(0001)-Oberfläche zeigt Emissionslinien an E_F und bis $E_B = 0,3$ eV, sowie bei 2,6 eV und zwischen 4 eV und 5 eV, hauptsächlich aus Ru 4d [103–106], während das Ru 5s-Band wegen seiner vergleichsweise großen Breite und dem geringen Wirkungsquerschnitt kaum vom Untergrund unterscheidbar ist [106, 108]. Wird die Oberfläche mit Sauerstoff passiviert, verschieben diese Emissionslinien und werden verbreitert. Man findet zwischen E_F und $E_B = 6$ eV hauptsächlich aus Ru 4d abgeleitete Zustände, wobei die Emission aus Ru 4d bei E_F durch Adsorbate unterdrückt wird, während bei 6,5 eV eine O 2p Emissionslinie beobachtet wird [103, 104]. Himpel *et al.* [100] zeigten außerdem eine schwache Emission aus einem Volumenzustand bei $E_B = 7,5$ eV zwischen $h\nu = 22$ eV und 40 eV. Hingegen wird Emission oberhalb von $E_B = 8$ eV hauptsächlich in Verbindung mit Kohlenstoffverunreinigung durch beispielsweise CO Adsorption oder durch Diffusion aus dem Volumen beim Heizen der Oberfläche beobachtet [103, 105, 107]. Man findet also auch nach der Passivierung mit Sauerstoff geringfügige Verunreinigungen durch Kohlenstoff in SPE in Abb. 4.2(a,b). Aus den Abschneidekanten in Abb. 4.2(a) und Abb. 4.2(b) ergeben sich für die untersuchten O/Ru(0001) Systeme jeweils $\Phi = 5,8$ eV und 5,5 eV. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der Literatur, bei der abhängig von der Sauerstoffbedeckung Austrittsarbeiten zwischen 5,3 eV (ohne Adsorbat) bis 6,6 eV bei einer vollständigen Monolage gemessen wurden [106]. Die vergleichsweise großen Unterschiede der Austrittsarbeit können durch die Auflösung des Experimentes erklärt werden. Insbesondere

Photoelektronen mit kleinen kinetischen Energien liegen im mehrdeutigen Abbildungsbereich der Spektrometer, was durch Wichtungsfaktoren in den Spektren berücksichtigt wird [91]. Diese Intensitätsprofile sind ebenfalls in den 2D-Spektren bei hohem Fluss in Abb. 4.2(c) und (d) symmetrisch entlang E_1 und E_2 zu erkennen. Die mit Gl. (4.1) berechneten maximalen Summenenergien für echte Paare sind mit gestichelten schwarzen Linien eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Einzelphotoemissionsintensität in diesen Spektren ein Plateau bildet. Es sind keine diagonalen Strukturen erkennbar. Für beide Photonenenergien wurden ebenfalls Spektren bei geringeren Zählraten von 0,6 Paaren/s und 0,7 Paaren/s gemessen. Wie vorher beschrieben, ergibt sich aus der Differenz dieser Spektren und den Daten in Abb. 4.2(c) und (d) jeweils das Spektrum echter Paare in Abb. 4.2(e) und (f). Im starken Kontrast zu den 2D-Spektren darüber, zeigen die Spektren echter Paare keine Intensität oberhalb der Diagonalen $E_{kin,sum}^{max}$. Unterhalb der Diagonalen erkennt man einen schwachen Anstieg der DPE-Intensität für wachsende Bindungsenergien $E_{B,sum}$, sowie eine Verteilung der Paare entlang E_{diff} . Eine genauere Analyse wird im nächsten Kapitel im Vergleich mit den Daten an Ag(001) durchgeführt.

4.3 Klassifizierung und Modellierung

4.3.1 Betrachtung der Summenenergie

Eine Analyse der oben vorgestellten Ergebnisse wird in diesem Abschnitt vorgenommen, indem zunächst Summenenergiespektren $I_{paar}(E_1, E_2) = I_{sum}(E_1 + E_2)$ diskutiert werden, die in Abb. 4.1(d) gezeigt sind. Es wurde gezeigt, dass diagonale Feature in 2D-Spektren Anstiegen in $I_{sum}(E_1 + E_2)$ entsprechen und Paaren aus verschiedenen Orbitalen zuzuordnen sind. Dies geschieht indem die Bindungsenergie eines Paares $E_{B,sum}$ in Gl. (4.4) mit der Bindungsenergie von jeweils zwei Elektronen im Einzelelektronenbild $E_{B,SPE}$ aus Gl. (4.3) angenähert wird.

In vergangenen Arbeiten war es auf Basis der CS-Theorie möglich, verschiedene Werte von U_{eff} für die verschiedenen Augerübergänge aus dem Ag-Valenzband von 2 eV bis 7 eV zu bestimmen [109, 110]. Jedoch konnte in analogen DPE-Auswertungen eine solche Verschiebung des Gewichts nicht beobachtet werden [32, 34]. Dabei wird zur Berechnung der CDOS meist eine berechnete DOS oder Daten aus Röntgen-Photoemissionspektroskopie (XPS) herangezogen, die in aller Regel eine exakte Bestimmung von E_F und damit den Vergleich zu tatsächlichen DPE-Messungen erschweren. Analog zu früheren Arbeiten wird für die folgenden Analysen daher eine empirische DOS benutzt [110]. Sie ergibt sich für jede DPE-Messung automatisch aus den 2D-Spektren bei hohem Fluss durch Projektion auf die beiden Energieachsen wie in Abb. 4.1(b). Diese *in situ* gemessenen SPE-Spektren beziehen sich auf die identische Fermienergie wie die Messungen bei niedrigem Fluss. In der Konsequenz stellt aus experimenteller Sicht die Konvolution der beiden SPE-Spektren analog zu Gl. (2.20) eine gute Approximation für $D^2(E_{B,sum})$ dar. Matrixelementeffekte der Einzelphotoemission müssen jedoch bei der detaillierten Auswertung berücksichtigt

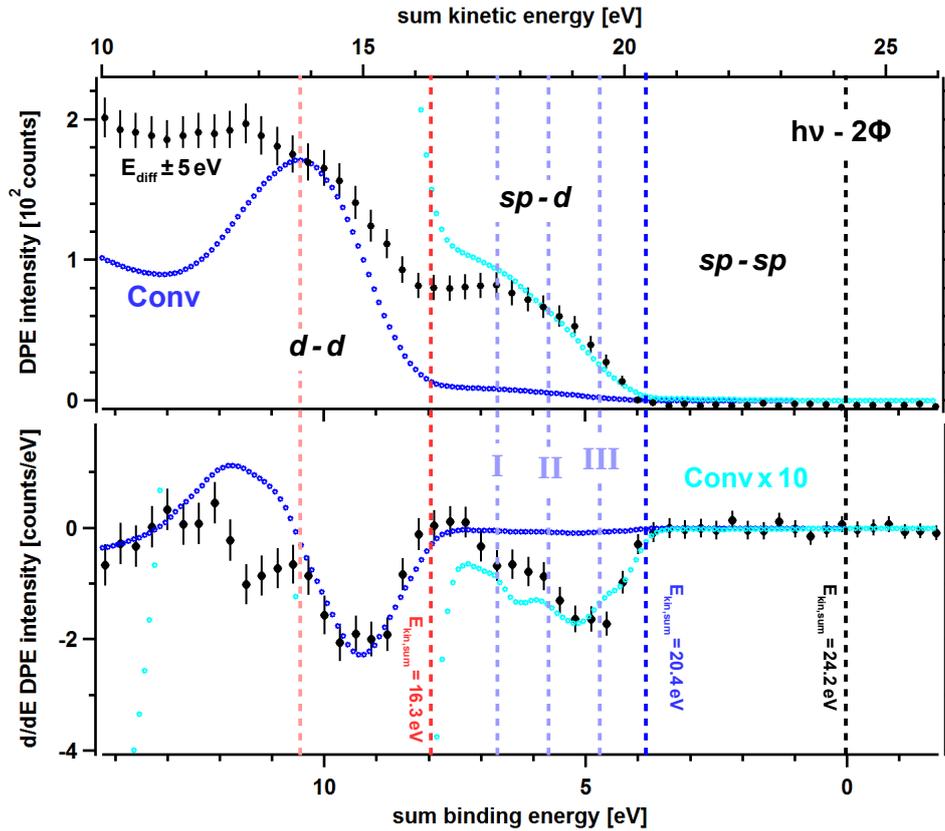


Abb. 4.3: (a) Summenenergiespektren und im Rahmen der CS-Theorie aus Gl. (2.20) berechnete Konvolutionen von Ag(001) bei Anregung mit $h\nu = 32,3$ eV aus Abb. 4.1. (b) Ableitung der Spektren aus (a).

werden.

Ag(001): Eine Auswertung im Rahmen der CS-Theorie ist in Abb. 4.3 für Ag(001) präsentiert. Dargestellt ist das Summenenergiespektrum aus Abb. 4.1(d), das aus dem 2D-Spektrum echter Paaren unter Berücksichtigung von $E_{diff} \leq 5$ eV erzeugt wurde. In verschiedenen Blautönen dargestellt ist die Konvolution berechnet aus den Spektren in Abb. 4.1(b). Ein Vergleich der Spektren wird möglich, indem die Konvolution um $h\nu$ verschoben wird, da sie per Definition aus der Emission von zwei Elektronen bei jeweils Anregung mit $h\nu$ bestimmt wird.

Man findet in den drei Energiebereichen des Summenenergiespektrums, die in Abs. 4.1 beschrieben sind, ein ähnliches Verhalten der Konvolution. Zwischen $E_{B,sum} = 0$ eV, was einer Paaremission direkt von E_F entspricht und $E_{B,sum} = 3,9$ eV sieht man keine Paarintensität in DPE und genauso auch in der Konvolution. In diesem Intervall sind $sp-sp$ -Paare zu erwarten. Da für jeden Ag-Ionenrumpf nur ein einziges sp -Elektron existiert, verschwindet ihre DOS im Vergleich mit dem d -Band und sie sind in der Konvolution kaum sichtbar. Darüber hinaus werden die sp -Elektronen in Ag als quasi-freie Elektronen beschrieben, weshalb geringe Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung und damit eine geringe DPE-Intensität zu erwarten ist [111]. Unterhalb der dunkelblau gestrichelten Linie bei $E_{B,sum} = 3,9$ eV werden Elektronen emittiert, die mit $sp-d$ -Paaren assoziiert sind. Weitere 4 eV darunter bei $E_{B,sum} = 7,9$ eV entspricht die rot gestrichelte Linie dem Emissionsanstieg

der $d-d$ -Paare. Völlig analog zu unseren früheren Diskussionen in Ref.[32] zeigt sich, dass beide Bereiche gut durch die Konvolution beschrieben werden. Jedoch treten $sp-d$ - im Vergleich zu $d-d$ -Paaren mit einer vielfach höheren Intensität auf als aus dem Vergleich mit der Konvolution erwartet [84]. Der Faktor hängt dabei, wie in Abs. 4.3.2 ausgeführt wird, vom bei der Mittelung berücksichtigten Bereich E_{diff} ab, liegt aber zwischen drei und zehn für Abb. 4.3.

Die Analyse wird weiter vertieft, indem die Spektren aus Abb. 4.3(a) abgeleitet werden. Das Ergebnis ist in Abb. 4.3(b) dargestellt. In der Ableitung sind die Maxima des Spektrums durch Nulldurchgänge der mit $E_{kin,sum}$ fallenden Flanke erkennbar. Liegen die Peaks jedoch auf einem hohen Untergrund, so sind die Wendepunkte der ersten Ableitung charakteristisch für deren Position. Die hellrote Linie beschreibt einen solchen Wendepunkt der Konvolution, der mit der Emission von $d-d$ -Paaren assoziiert ist. Im Rahmen des vergleichsweise großen Fehlers, der aus der Energieauflösung des DPE- Experimentes von 0,2 eV und dem gewählten Binning resultiert, findet man ebenfalls in der Ableitung der Summenenergiekurve einen Nulldurchgang. Er ist jedoch zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dies wäre in Anbetracht der als stark wechselwirkend geltenden d -Bänder zu erwarten, kann hier aber nicht quantitativ ausgewertet werden.

Die hellblauen Linien markieren drei weitere Wendepunkte der Ableitung sichtbar in der hellblauen Konvolution. Sie sind assoziiert mit Paaren von sp -Elektronen zusammen mit jeweils einem Elektron aus den drei Linien des d -Bandes in Abb. 4.1(b). Man findet im Rahmen des Fehlers in der Ableitung der Summenenergie ein vergleichbares Verhalten.

Es lässt sich in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten im Rahmen der CS- Theorie in Analogie zu Gl. (2.18) ein $U_{eff} \approx 0$ eV bestimmen, obwohl das d -Band in Ag als stark korreliert gilt [32, 34]. Man findet keine $sp-sp$ -Paare, jedoch treten $sp-d$ -Elektronen mit einer um eine Größenordnung höheren Intensität auf, als aus der CS- Theorie erwartet.

Ru(0001): Wie in Abs. 3.2 besprochen, nimmt das Verhältnis von echten zu zufälligen Paaren für $E_{kin,sum} \rightarrow E_{kin,sum}^{max}$ ab. Damit erfordert insbesondere der Nachweis von Paaren von E_F einen hohen Messzeitaufwand. Das dies generell mit dem in Abs. 3.1 vorgestellten Experiment möglich ist, soll im folgenden gezeigt werden. Hierzu werden die in Abb. 4.2 vorgestellten Spektren ebenfalls im Rahmen der CS- Theorie betrachtet. Analog zu den Diskussionen für Ag(001) sind die Ergebnisse für O/Ru(0001) in Abb. 4.4 für $h\nu = 25,2$ eV links und für $h\nu = 30,0$ eV rechts aufgeführt. Präsentiert sind in grau und schwarz Summenenergiespektren evaluiert jeweils in der Nähe der Raumdiagonalen bei $E_{diff} = \pm 1$ eV und in einem größeren Bereich von $E_{diff} = \pm 5$ eV. In erster Näherung erkennt man für beide Spektren in Abb. 4.4(a) bzw. Abb. 4.4(b) einen weitgehend linearen Anstieg, der in der Nähe von jeweils $E_{kin,sum}^{max} = 16,9$ eV und 21,7 eV beginnt. Dies erwartet man auch aus dem Einzelphotoemissionspektrum in Abb. 4.2(a,b). Das sp - und d - Band im Bereich zwischen E_F und $E_{B,SPE} = 8$ eV stellt im Wesentlichen eine Stufenfunktion mit zwei Peaks dar. In Konsequenz beschreibt die Konvolution in Abb. 4.4(a,b) ein Dreieck mit konstantem Anstieg beginnend bei $h\nu - 2\Phi$. Die beiden Summenenergiespektren in Abb. 4.4(a,b)

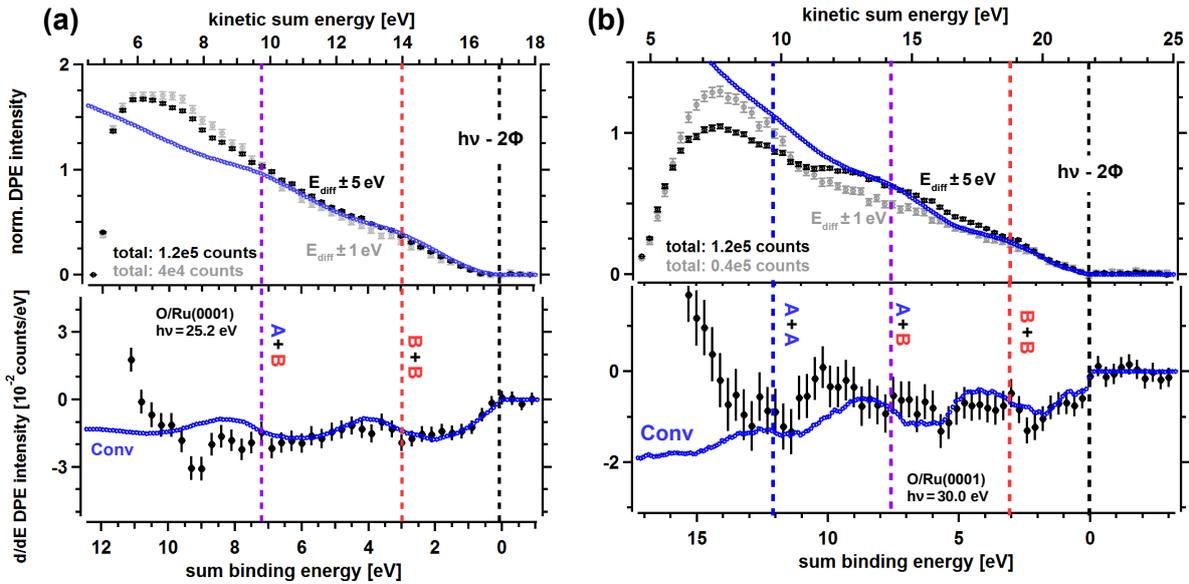


Abb. 4.4: Summenenergiespektren und im Rahmen der CS- Theorie aus Gl. (2.20) berechnete Konvolutionen für O/Ru(0001) bei Anregung mit $h\nu = 25,2$ eV (links) und $h\nu = 30,0$ eV (rechts) aus Abb. 4.2. (b) Ableitung der Spektren aus (a).

unterscheiden sich geringfügig bei $E_{B,sum}$ von 4 eV und 9 eV (links) beziehungsweise für $E_{B,sum}$ kleiner und größer als 11 eV (rechts), was durch eine Differenzenergieabhängigkeit erklärt wird. Dies wird genauer im nächsten Abschnitt erläutert.

Die Spektren werden im Detail untersucht, indem in Abb. 4.4 die Ableitungen für das Summenenergiespektrum gemittelt über große Differenzenergien sowie die Ableitungen der jeweiligen Konvolutionen miteinander verglichen werden. Man erkennt in beiden Fällen für eine Paaremissionsenergie $E_{B,sum} = 0$ eV einen steilen Anstieg der Ableitung, der eine Paaremission direkt von E_F bedeutet. Es sind ebenfalls mit gestrichelten, bunten Linien jeweils die Punkte markiert, an denen die Ableitung einen Wendepunkt besitzt. Diese sind assoziiert mit Paaremissionen aus den Peaks (A) und (B), die in Abb. 4.2 beschrieben sind. Während die Paare aus B - B- Elektronen bei 2,9 eV bzw. 3,0 eV in den Spektren analog zur Konvolution bestimmt werden können, kann die Paaremission aus A - B bei 7,3 eV im linken beziehungsweise 7,5 eV im rechten Spektrum schwer identifiziert werden. Paare aus A - A bei 12,1 eV in Abb. 4.4(d) können nicht klar identifiziert werden. Im Gegenteil simuliert die Konvolution unterhalb einer Bindungsenergie der Paare von $E_{B,sum} = 8$ eV weder die normalen noch die abgeleiteten Spektren adäquat. Es wird ein ähnliches Verhalten gefunden, das nicht von $h\nu$ und damit von den Spektrometereigenschaften abhängt. Auch hier deuten die Ergebnisse ähnlich wie für Ag(001) auf eine Verschiebung zu höheren $E_{B,sum}$ hin. Für Paare mit zunehmender Bindungsenergie findet man eine Verschiebung zwischen Konvolution und Summenenergiegedaten ähnlich U_{eff} in Gl. (2.18). Da Koinzidenzexperimente sensitiv auf alle Elektronenpaare sind, die als Resultat der Laseranregung emittiert werden, findet man neben DPE- und Auger- Elektronen auch Sekundärelektronen ähnlich wie in SPE- Experimenten. Mit sinkenden kinetischen Energien der Elektronen und damit insbesondere mit wachsender $E_{B,sum}$ steigt die Wahrscheinlichkeit für Sekundärprozesse,

was die Unsicherheit in der Bestimmung von Bindungsenergieverschiebungen erhöht. Zusammenfassend findet man in der Analyse der Summenenergiespektren von Ag(001) und O/Ru(0001) Paaremission von Elektronen, welche sich durch die CS-Theorie mit $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ sehr gut beschreiben lassen. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl an der Abschneidekante $E_{kin,sum}^{max}$ als auch für zunehmende Bindungsenergien die Konvolutionen aus SPE-Spektren die DPE-Daten hinreichend gut beschreiben. Im Rahmen des Fehlers sind Anstiegsflanken sowie Emissionslinien in den Summenenergiespektren in ihren Ableitungen sichtbar und nachvollziehbar.

4.3.2 Betrachtung der Differenzenergie

In den Analysen des letzten Kapitels wurden Möglichkeiten vorgestellt, den DPE-Prozess im Rahmen des Bildes einzelner Elektronen mittels Konvolution der DOS zu diskutieren. Inwiefern diese Beschreibung zu kurz greift, soll im Folgenden erörtert werden.

Zu diesem Zweck betrachtet man bei konstanter Summenenergie wie Elektronen eines Paares die Energie des anregenden Photons $h\nu$ teilen. Es wird also das Verhalten der Intensität entlang der Diagonalen $E_{diff} = E_1 - E_2$ untersucht. Die Auswertungen sind in Abb. 4.5 präsentiert und werden nach kurzer theoretischer Analyse des Problems besprochen. Ähnlich zum vorherigen Kapitel ist eine theoretische Beschreibung im Rahmen der CS-Theorie möglich, indem auch die Impulserhaltung im DPE-Prozess, wie in Gl. (2.19), berücksichtigt wird. Im Allgemeinen lässt sich Gl. (2.20) aus Gl. (2.19) analog unter Berücksichtigung der Impulserhaltung zu

$$D^2(E_{B,sum}, k_{||,sum}) = \int_{E_0}^{E_F} \int_{BZ} D(E_B, k_{||}) \cdot D(E_{B,sum} - E_B, k_{||,sum} - k_{||}) dE_B dk_{||}, \quad (4.5)$$

erweitern. Aus der Impulsbetrachtung erhält man Erkenntnisse über das zu erwartende Verhalten der Differenzenergie (E_{diff})-Spektren. Grundsätzlich werden unter Berücksichtigung der Beschreibung in Abs. 2.2.2 komplexe Summenimpulsabhängigkeiten und Auswahlregeln in DPE erwartet [24, 26, 27, 75, 76]. Entsprechende Berechnungen für die betrachteten Systeme gehen jedoch über den Umfang dieser Arbeit hinaus. Es wird sich darum auf eine Modellierung der Abbildungsfunktion des DPE-Experimentes beschränkt.

Wegen der experimentellen Gegebenheiten des endlichen Akzeptanzwinkels von $\pm 15^\circ$ in der Messgeometrie in Abb. 3.1 erhält man eine kinematische Limitierung für die Messung von Elektronen mit geringen kinetischen Energien analog zu SPE. Diese wird verschärft, wenn der Akzeptanzwinkel reduziert wird. Dies ist im Vergleich von Abb. 4.5(d) mit Abb. 4.5(e) sichtbar. Die beiden Kurven zeigen ein berechnetes Differenzenergiespektrum für DPE aus dem Sauerstoff-abgeleiteten Valenzband gemessen an stöchiometrischem SrTiO_3 bei $h\nu = 30 \text{ eV}$ in Abb. 5.4. Aus dem SPE-Spektrum wurden unter der Annahme flacher Bänder mittels Gl. (4.5) die erwarteten Differenzenergiespektren für Emission mit $\pm 1^\circ$ und $\pm 15^\circ$ Akzeptanzwinkel berechnet. In Abb. A.1 sind hierzu SPE-Spektren in zwei Emissionsgeometrien verglichen. In der Näherung flacher Bänder ist das Spektrum nur

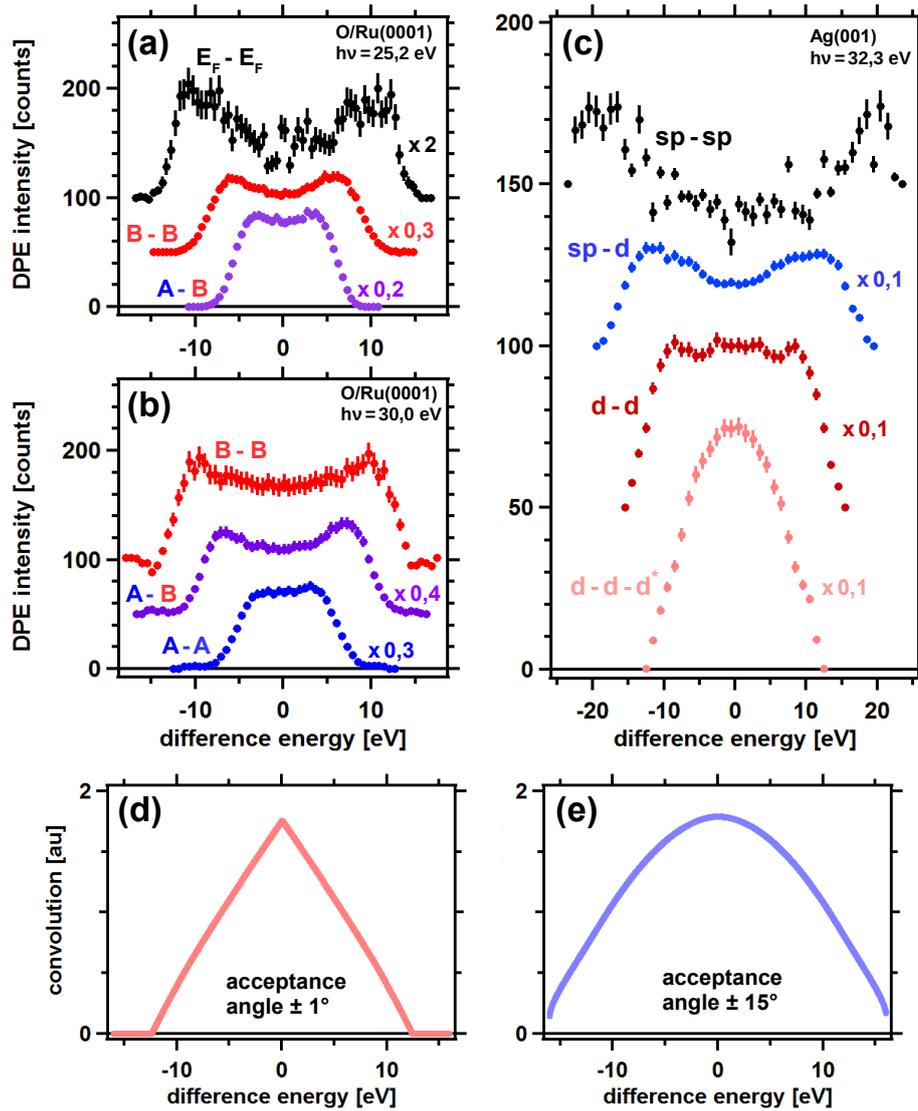


Abb. 4.5: Differenzenergiespektren für O/Ru(0001) (a,b) und Ag(001) (c) und im Rahmen der CS-Theorie aus Gl. (2.20) berechnete Konvolutionen für ein flaches Sauerstoff-Valenzband von STO bei Anregung mit $h\nu = 25,2$ eV (d,e).

wenig abhängig von der Geometrie. In Abb. 4.5(d,e) werden Elektronenpaare berücksichtigt, die eine Paarbindungsenergie von $1 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 12 \text{ eV}$ besitzen. Man findet unter dieser Annahme zwei charakteristische Eigenschaften. Zum einen ist die Intensität für $E_{diff} = 0 \text{ eV}$ in beiden Fällen maximal. Zum anderen werden für kleine Emissionswinkelakzeptanz Intensitäten bei hohen E_{diff} unterdrückt.

Aus theoretischen Betrachtungen ist außerdem bekannt, dass bei $E_{diff} = 0 \text{ eV}$ die DPE-Intensität minimal ist. Für Paare, die aus Sekundärprozessen also Mehrfachstreuung entstehen, wird dagegen ein Intensitätsmaximum erwartet [54]. Insgesamt erwartet man damit für dominante Sekundärelektronenemission im experimentellen DPE-Signal ein deutliches Intensitätsmaximum für $E_{diff} = 0 \text{ eV}$. Im Vergleich zeigen sowohl O/Ru(0001)

in Abb. 4.5(a) und (b) als auch Ag(001) in Abb. 4.5(c) ein anderes Verhalten. Man findet für alle Differenzenergiespektren ein lokales Minimum für $E_{diff} = 0$ eV, außer für die $d-d^*$ -Anregung. Letzteres wird im Rahmen der CS-Theorie jedoch nicht erfasst. Dieses Verhalten wurde schon im Rahmen der ersten DPE-Experimente beschrieben, wobei deutlich höhere Anregungsenergien genutzt wurden [22]. Für steigende Paarbindungsenergien sind die lokalen Intensitätsminima bei $E_{diff} = 0$ eV schwächer ausgeprägt. Dies weist auf eine Zunahme von Sekundärprozessen hin. Jedoch sind für große Paarbindungsenergien die kinetischen Energien der beiden Elektronen entsprechend klein. Als Konsequenz können wegen des endlichen Akzeptanzwinkels nur Paare mit kleinem Summenimpuls detektiert werden. Man erhält also ein ähnliches modellhaftes Emissionsverhalten wie in Abb. 4.5(d) bei reduziertem Akzeptanzwinkel. Dies entspricht jedoch nicht dem experimentellen Befund. Auch für steigende Paarbindungsenergien sind daher Sekundärelektronen im Spektrum nicht dominant.

Zur Erklärung der Intensitätsmaxima in den Differenzenergiespektren wurde außerdem plasmonen-assistierte DPE vorgeschlagen [55, 84, 112]. Hierbei findet in einem ersten Schritt nach der Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ die Emission eines Elektrons bei gleichzeitiger Anregung eines Plasmons statt. Das Plasmon wird in einem zweiten Schritt unter Emission eines weiteren Elektrons abgeregt. Auf diese Weise können mehrere lokale Extrema in den Differenzenergieabhängigkeiten modelliert werden. Die abgeleiteten Plasmonenfrequenzen stimmen jedoch nicht mit Literaturwerten überein [84].

Differenzenergiespektren können für Metalle, wie in Abs. 2.2.2 zur CS-Theorie besprochen, berechnet werden. Es zeigt sich, dass für eine adäquate Modellierung des Vielteilchenproblems die Berechnung der Matrixelemente des DPE-Übergangs nötig ist. Nur so lassen sich die präsentierten Differenzenergieabhängigkeiten im Kontext der Abbildungsfunktion des Experimentes beschreiben.

Zusammenfassung: Es konnte in diesem Kapitel anhand einfacher Modellsysteme gezeigt werden, dass DPE-Prozesse teilweise durch Modellierung im Rahmen von Ein-Teilchen-Endzuständen beschrieben werden können. Für die Metalle O/Ru(0001) und Ag(001) wird gezeigt, dass Emission von Elektronenpaaren aus verschiedenen Zuständen orbitalaufgelöst nachweisbar ist. Obwohl der DPE-Prozess nur möglich ist, wenn Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen existiert, werden Summenenergiespektren unter der Kenntnis der Bindungsenergien der einzelnen Elektronen gut beschrieben. Dies steht in starker Diskrepanz zu gemessenen effektiven Energieverschiebungen U_{eff} in der Augerspektroskopie. Außerdem zeigt sich, dass Differenzenergieabhängigkeiten im Rahmen der Einteilchen-Zustandsdichte nicht ausreichend beschrieben werden können. Um diese Fragen zu klären, werden im nächsten Kapitel Probensysteme vorgestellt, die sowohl Auger- als auch DPE-Paaremission bei mehreren Photonenenergien zeigen.

5. Doppelphotoemission an Perovskiten

In diesem Kapitel werden die experimentellen Daten zur Einzelphotoemission (SPE) und Doppelphotoemission (DPE) an $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO), Ti-dotiertes $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ (SRO) und dünnen $\text{EuTiO}_3(001)$ -Schichten (ETO) auf $\text{SrTiO}_3(001)$ präsentiert und verglichen. Die Eigenschaften von Perovskiten hängen von ihrer Elementzusammensetzung und Stöchiometrie ab. In STO wird das Valenzband im Wesentlichen aus O $2p$ -Zuständen und das Leitungsband aus Ti $3d$ -Zuständen gebildet. Wegen der Bandlücke von über 3 eV ist STO ein Isolator. An diesem Materialsystem können damit sowohl die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung im Valenzband als auch lokalisierte Defektzustände wie Sauerstofffehlstellen [77] und delokalisierte Zustände wie ein Zweidimensionales Elektronengas (2DEG) am Leitungsbandminimum studiert werden [113–115]. Abgesehen davon zeigt STO bei Temperaturen unterhalb von 1 K supraleitende Eigenschaften und wird auch deshalb als stark korreliertes System betrachtet [116, 117]. Im Kontrast zu STO wird Ti-dotiertes $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ untersucht. Als Teil der Ruddlesden-Popper-Serie besitzt SRO nur gewisse Ähnlichkeiten mit STO [118, 119]. Abhängig von der Dotierungsdichte des Ti zeigt SRO einen Übergang eines metallischen in einen halbleitenden Zustand [120, 121]. In der hier betrachteten Probe mit einer Ti-Dotierung von 20% bilden Ru $4d$ abgeleitete Zustände bei 0,1 eV unterhalb von E_F das Valenzbandmaximum, während das restliche Valenzband hauptsächlich aus O $2p$ abgeleiteten Zuständen besteht [120, 121]. An diesem Modellsystem wird im Zusammenhang mit Ru(0001) die Elektronenkorrelation in d -Zuständen betrachtet und mit der zwischen Ru $4d$ - und O $2p$ -Zuständen verglichen. Zuletzt wird mit dünnen ETO-Schichten auf STO ein System betrachtet, bei dem das Valenzband aus stark lokalisierten Eu $4f$ Zuständen gebildet wird. Diese liegen 2 eV unterhalb von E_F und machen ETO halbleitend [122, 123]. Zum einen kann damit die Elektronenkorrelation in f -Orbitalen studiert werden, zum anderen wird im Vergleich zu STO und SRO der Beitrag des Sr $4p$ und Eu $5p$ Rumpfniveaus zur Augerelektronenemission betrachtet. Darüber hinaus ist bekannt, dass sich an Grenzflächen zu STO ein 2DEG mit vergleichsweise hoher Ladungsträgerdichte ausbildet, wenn reduzierende Elemente an der Oberfläche angeboten werden [113, 114, 124, 125].

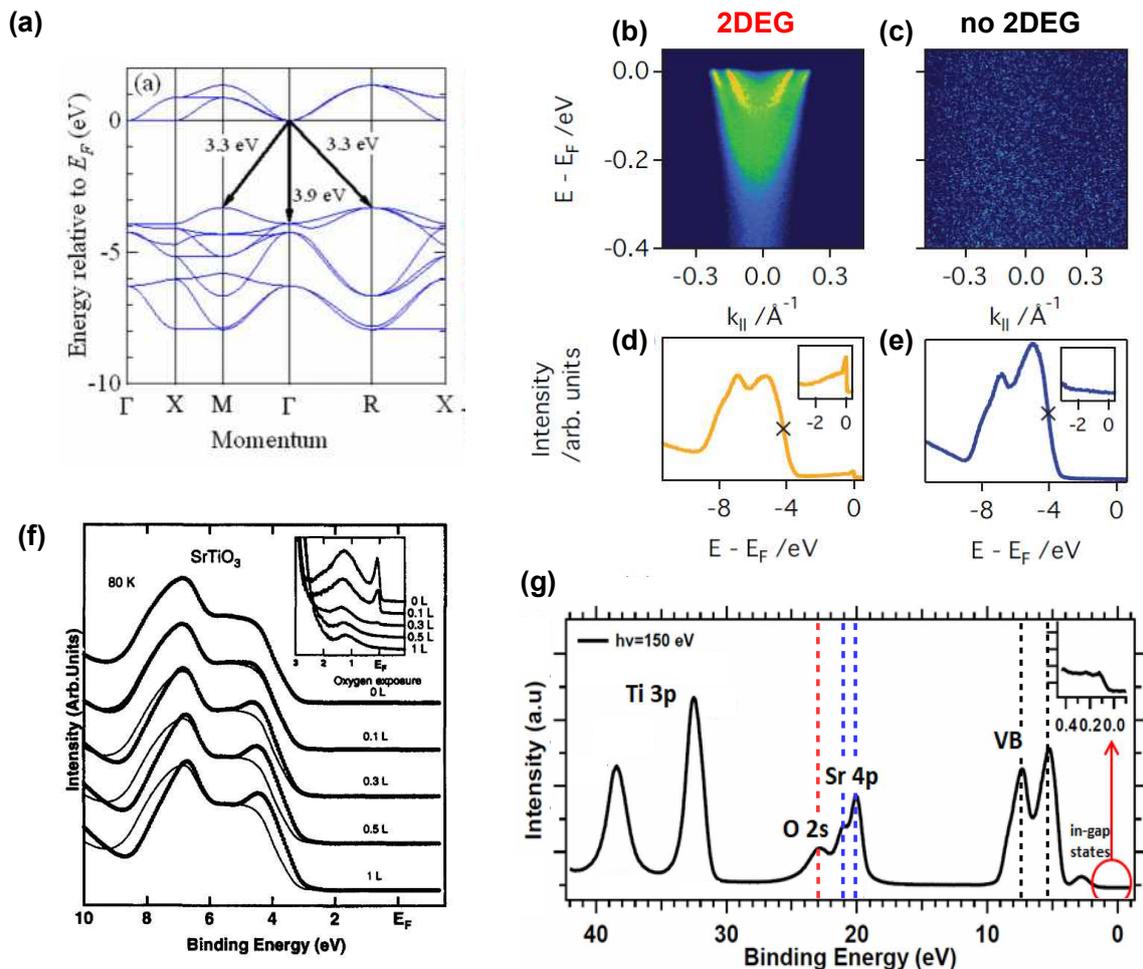


Abb. 5.1: (a) Mittels Tight-Binding berechnete Bandstruktur von SrTiO_3 aus [126]. (b)-(e) ARPES Messungen an $\text{SrTiO}_3(001)$ mit (b,d) und ohne (c,e) 2DEG aus [115] durchgeführt mit Synchrotronstrahlung bei $h\nu = 52$ eV. (f) Photoelektronenspektrum des Valenzbandes von Nb-dotiertem SrTiO_3 bei $h\nu = 21,2$ eV als Funktion der Exposition der Oberflächen durch Sauerstoff aus [127]. (g) Photoelektronenspektrum von $\text{SrTiO}_3(001)$ bei Anregung mit Synchrotronstrahlung von $h\nu = 150$ eV aus [56], die gestrichelten Linien markieren die Bindungsenergien von O $2s$ (rot), Sr $4p$ (blau) und dem O $2p$ Valenzband. Die Insets in (d-g) zeigen jeweils vergrößert das Spektrum nahe E_F .

5.1 $\text{SrTiO}_3(001)$

5.1.1 Eigenschaften und Präparation

5.1.1.1 Stand der Forschung

$\text{SrTiO}_3(001)$ ist ein ternäres Oxid, das bei Raumtemperatur eine kubische Einheitszelle mit einer Gitterkonstante von $3,905 \text{ \AA}$ besitzt. Die drei Sauerstoffatome in der Einheitszelle mit jeweils p_x -, p_y - und p_z -Orbitalen bilden die neun Bänder, die das Valenzband in Abb. 5.1(a) formen. Das Leitungsband hingegen besteht aus Ti $3d$ Zuständen, die über eine indirekte Bandlücke von $3,3$ eV (direkte Bandlücke $3,9$ eV) vom Valenzband getrennt sind. Durch Beleuchten mit UV-Licht wie in Abb. 5.1(b,d,g) oder durch Beschuss mit

Elektronen wie in Abb. 5.1(f) können in verschiedenen Tiefen des Kristalls Sauerstofffehlstellen (V_O) erzeugt werden [115, 127, 128]. In Abb. 5.1(f) wurden dann zwischen 0 und 1 L (1 L = 1 Langmuir $\approx 1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar·s) Sauerstoff dosiert, wodurch die Menge an V_O beeinflusst wird. Die V_O sind in Abb. 5.1(f) bei 0 Langmuir Sauerstoffexposition durch einen charakteristischen Peak bei einer Bindungsenergie von 1 eV sichtbar, der bei Erzeugung der Fehlstellen durch UV-Licht nicht sichtbar ist. Neben der Dotierung mit V_O und dem assoziierten Elektronenüberschuss können alternativ auch durch Dotierung mit Nb Donatorniveaus erzeugt werden. Bei Dotierung mit La wurde in diesem Zusammenhang die Beschreibung in einem klassischen Bändermodell vorgeschlagen [78]. Die n -Dotierung führt dabei zu zwei verschiedenen spektroskopischen Charakteristika. Nicht an der Oberfläche liegende Fehlstellen führen zur Besetzung von Ti e_g -O $2p$ -Hybridorbitalen, die einen breiten Emissionspeak 1 eV unter E_F zeigen und in der Nähe der V_O stark lokalisiert sind [78, 128–131]. Dagegen werden V_O in einer TiO₂-terminierten Oberfläche mit der Besetzung von Ti $3d$ - t_{2g} -Zuständen in Verbindung gebracht [78, 115, 127, 128, 131]. Zusammen mit der Erzeugung der V_O werden Änderungen der Austrittsarbeit und eine Bandverbiegung und damit Emissionslinienverschiebung zu höheren Bindungsenergien beobachtet, die die Ti $3d$ - t_{2g} -Zustände des Leitungsbandes unter die Fermikante verschiebt. Diese Zustände werden populiert und bilden ein 2DEG wie in Abb. 5.1(b), das eine parabolische Dispersion zeigt und mit den t_{2g} -Zuständen in Verbindung gebracht wird [115, 128].

Wird der Oberfläche molekularer Sauerstoff angeboten, so wird die Bandverbiegung reduziert. Dies führt zu einer Verschiebung des Valenzbandmaximums zu geringeren Bindungsenergien, wie in Abb. 5.1(d) und (f) für 1 L Sauerstoffexposition zu sehen ist. Die 2DEG- sowie V_O induzierten Zustände in Nähe von E_F verschwinden und die relativen spektralen Gewichte der beiden O $2p$ -Zustände bei 5,1 eV (nicht bindend) und 7 eV (bindend) verschieben sich. Abb. 5.1(g) zeigt zuletzt neben dem Valenzband auch die Emission aus flachen Rumpfniveaus wie O $2s$ bei $E_B = 22,9$ eV, Sr $4p_{1/2}$ bei 20,9 eV und Sr $4p_{3/2}$ bei 20,1 eV. Die Emission aus diesen Rumpfniveaus ist bei den in dieser Arbeit genutzten Photonenenergien von 25,2 eV bis 32,4 eV möglich und wird in Abs. 5.1.3 diskutiert.

5.1.1.2 Kontrolle des zweidimensionalen Elektronengases

Da ein 2DEG in STO nur an einer TiO₂ terminierten Oberfläche entsteht, wurden die verwendeten STO Proben (CrysTec GmbH) in der Gruppe von Prof. Dr. Georg Schmidt zuerst über einen Tag in destilliertes Wasser getaucht, um eine Sr-OH-Terminierung zu erzeugen [132]. Daraufhin wurden die Proben in Flusssäure geätzt, woraus eine homogene TiO₂-Terminierung der Oberfläche folgt [133]. Die Qualität der Oberfläche wurde mittels LEED überprüft und eine scharfe (1x1)-Struktur gefunden. Die weiteren Präparationsschritte wurden dann durch Hannes Herrmann in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Die Erzeugung eines 2DEG an diesen Oberflächen erfolgt durch schrittweises Heizen der Proben auf bis zu 980 K im Ultrahochvakuum von 10^{-10} mbar. Der Probenzustand nach diesem

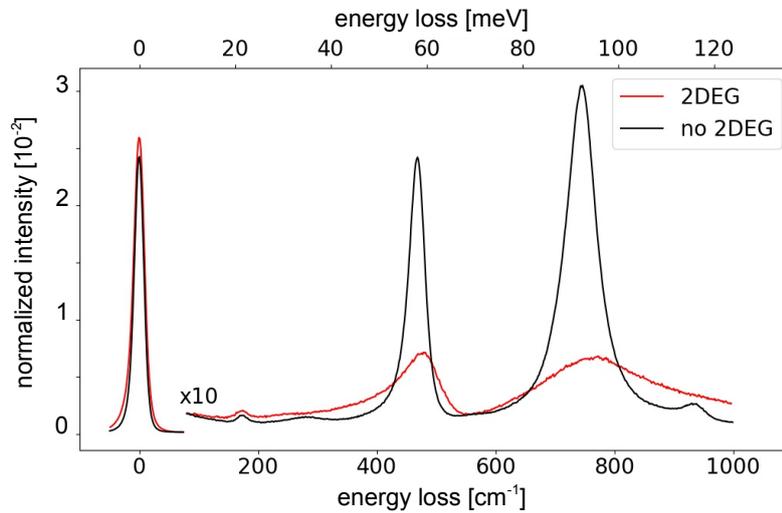


Abb. 5.2: Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektren (HREELS) von SrTiO₃(001) ohne (schwarz) und mit (rot) 2DEG, gemessen von Hannes Herrmann. Primäre Anregung bei $E_{kin} = 4$ eV bei Einfallswinkel und Ausfallswinkel von 60° entlang $\bar{\Gamma}\bar{X}$.

Reduktionsschritt wird im Folgenden als „2DEG“-Zustand bezeichnet. Nach der erstmaligen Erzeugung des 2DEG kann die Probe durch Heizen für 10 min. bei 610 K in einer Sauerstoffatmosphäre von 10^{-6} mbar wieder oxidiert werden und das 2DEG verschwindet, dieses wird im Folgenden als „no 2DEG“-Zustand (nicht 2DEG) bezeichnet. Die jeweiligen hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektren (HREELS) sind in Abb. 5.2 gezeigt. Während im „no 2DEG“-Zustand nach dem Heizen bei 610 K in 10^{-6} mbar Sauerstoff deutliche Peaks durch die Anregung der charakteristischen Phononen des STO sichtbar werden, wird nach dem Heizen bei 610 K im UHV bei 10^{-10} mbar ein 2DEG erzeugt. Durch Elektron-Phonon-Kopplung werden die Intensitätsmaxima des roten Spektrums im Vergleich mit dem schwarzen asymmetrisch verbreitert. Eine Modellierung der Daten im Rahmen der dielektrischen Theorie durch Hannes Herrmann ergibt, dass die Flächendichte des an der Oberfläche lokalisierten 2DEG 10^{13} Elektronen·cm⁻² beträgt. Ein Hin- und Herschalten der Proben zwischen den beiden Zuständen ist beliebig oft möglich, solange die Probe im UHV verbleibt. Entsprechende Messungen werden im Anhang A präsentiert. Die Langzeitstabilität des 2DEG-Zustandes wurde untersucht, indem von den Proben vor und nach den Photoemissionsmessungen HREELS-Spektren aufgenommen wurden. Es ergab sich, dass der 2DEG-Zustand bei Raumtemperatur für mindestens drei Tage nach der Präparation erhalten bleibt, während bei 80 K das 2DEG für mehrere Wochen nachweisbar ist. Zwischen den Messungen zur Charakterisierung mittels HREELS wurde die Probe mit einem Vakuumkoffer bei einem Hintergrunddruck von 10^{-8} mbar durch inerte Gase in die Photoemissionskammer transferiert. Die resultierenden Messungen werden im folgenden Abschnitt vorgelegt.

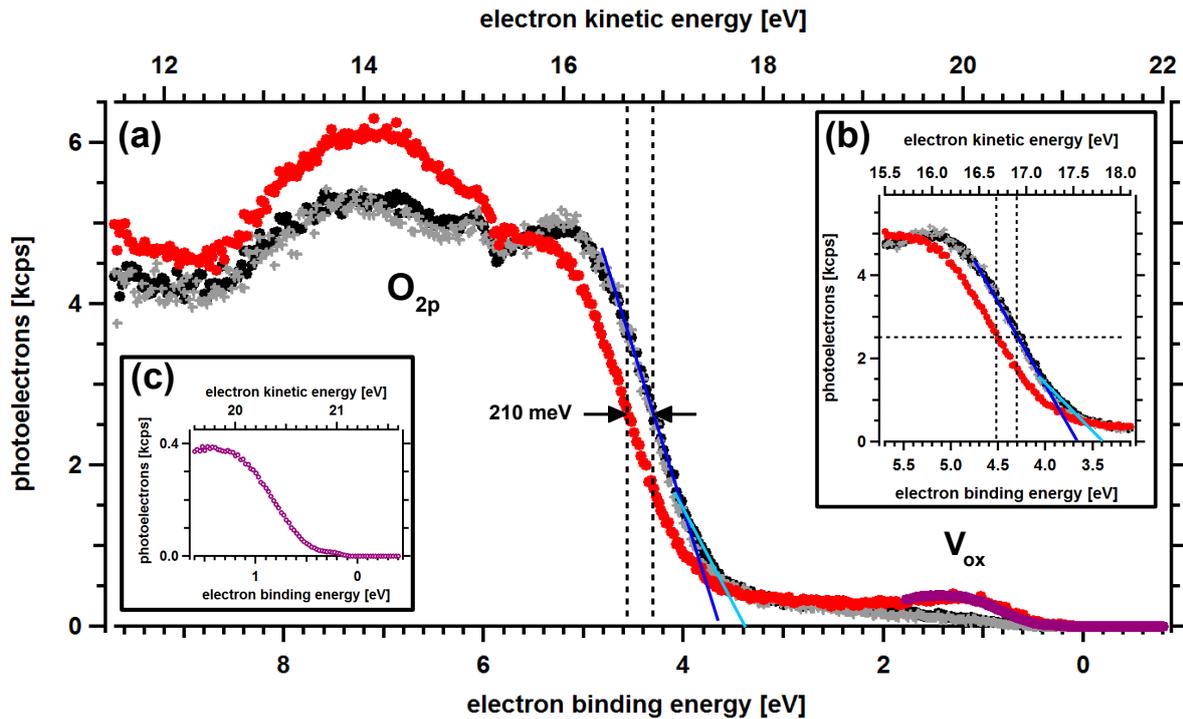


Abb. 5.3: Einzelphotoemissionspektren des O $2p$ Valenzbandes von 0,1Gew% Nb-dotiertem SrTiO₃(001) bei $h\nu = 25,2$ eV gemessen in normaler Emission. (a) Schwarze Punkte (Raumtemperatur) und graue Kreuze (80 K) nach einem Oxidationsschritt im „no 2DEG“-Zustand. Rote und violette Punkte bei 80 K im reduzierten „2DEG“-Zustand mit aus Sauerstofffehlstellen (V_O) abgeleiteter Intensität bei 1,2 eV. Gestrichelte schwarze Linien markieren jeweils die Mitten der Anstiegsflanken im oxidierten und reduzierten Spektrum, durchgezogene blaue Linien sind lineare Extrapolationen der Anstiegsflanke in verschiedenen Bereichen. Dazu vergrößerte Spektren in der Nähe der O $2p$ Anstiegsflanke (b) und Nahe E_F (c).

5.1.2 Einzelphotoelektronenspektroskopie an SrTiO₃(001)

Zur Messung der SPE-Spektren wurden hohe Harmonische des fs-Lasersystems in Xenon erzeugt, mittels des toroidalen Monochromators ausgewählt und unter einem Winkel von 45° zur Probenormalen auf die Probe gerichtet. Bei einem Akzeptanzwinkel von $\pm 15^\circ$ wurden die Photoelektronen in normaler Emission detektiert. In Abb. 5.3(a) sind die resultierenden Valenzbandspektren für STO mit einer Niobdotierung von 0,1Gew% bei Anregung mit $h\nu = 25,2$ eV dargestellt. Im oxidierten Zustand sind zwei dominante O $2p$ abgeleitete Peaks bei $E_B = 5,1$ eV und 7,0 eV zu erkennen. Die Intensität innerhalb der Bandlücke ist ein Resultat der Dotierung des Kristalls mit Niob [129].

Aus Abb. 5.3(b) lässt sich für die Probe im „no 2DEG“-Zustand eine Emission der O $2p$ Zustände ab einer Bindungsenergie von 3,65 eV als Verlängerung der Anstiegsflanke (dunkelblau) bestimmen. Eine zweite Anstiegsflanke (hellblau) bei 3,4 eV lässt sich in guter Übereinstimmung mit Abb. 5.1(a) aus Ref. [126] finden. Dort erklären die Autoren das Verschieben der Valenzbandflanke im Spektrum relativ zur berechneten Bandstruktur durch starke Elektron-Phonon-Kopplung.

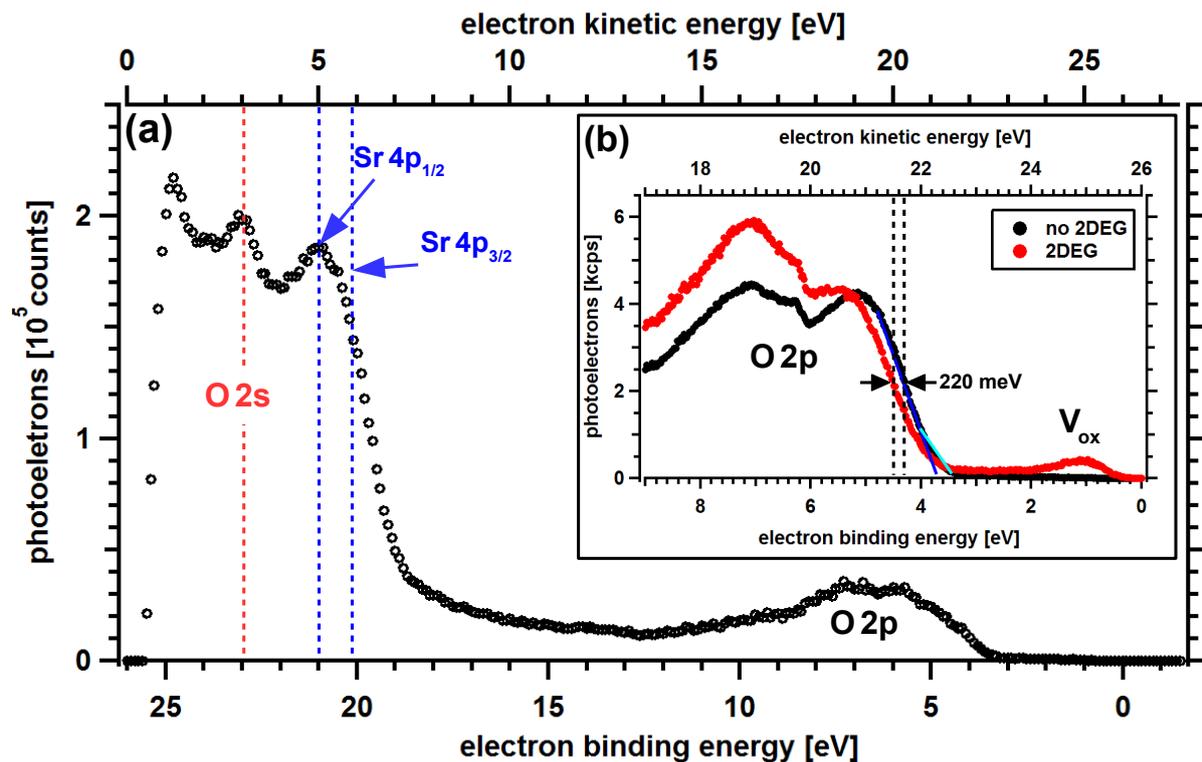


Abb. 5.4: Einzelphotoemissionspektren von 0,05Gew% Nb-dotiertem $\text{SrTiO}_3(001)$ bei $h\nu = 30.0 \text{ eV}$. (a) Probe im „no 2DEG“-Zustand bei Raumtemperatur und Geometrie des normalen Strahleinfalls, gestrichelte farbige Linien markieren Emission aus O 2s und Sr 4p Rumpfniveaus. (b) Probe in normaler Emission im „no 2DEG“-Zustand (schwarz) bei Raumtemperatur und im reduzierten „2DEG“-Zustand (rot) bei 80 K mit aus Sauerstofffehlstellen (V_O) abgeleiteter Intensität bei 1,2 eV. Gestrichelte schwarze Linien markieren jeweils die Mitten der Anstiegsflanken der Spektren, durchgezogene blaue und hellblaue Linien sind lineare Extrapolationen der Anstiegsflanke in unterschiedlichen Energiebereichen.

Nach dem Heizen im UHV bei 10^{-10} mbar und der damit verbundenen Reduktion in den „2DEG“-Zustand entstehen in der Nähe der Oberfläche Sauerstofffehlstellen (V_O), wie in Abs. 5.1.1.1 diskutiert. Diese sind im roten und violetten Spektrum in Abb. 5.3 anhand des charakteristischen Peaks bei 1,4 eV zu identifizieren. Wie in Abb. 5.1(d-f) zeigt sich eine Bandverbiegung im Verschieben der führenden Kante des O 2p-Peaks um 210 meV zu höheren Bindungsenergien. Auch die Beobachtung aus Abb. 5.1(d-f) lässt sich bestätigen, wonach nach der Reduktion das spektrale Gewicht des nicht bindenden O 2p-Zustandes bei $E_B = 5,1 \text{ eV}$ im Vergleich zum bindenden Zustand bei $E_B = 7,0 \text{ eV}$ verringert ist. Die Ti 3d-Zustände, die das 2DEG im reduzierten Zustand formen, können nicht identifiziert werden. Dies ist zum einen auf die Energieauflösung des Experiments und zum anderen auf die im Vergleich mit Abb. 5.1(d) hohe Intensität der V_O zurückzuführen. Lediglich ein Ansteigen der Intensität für $E_B > 0,1 \text{ eV}$ ist zu erkennen. In Abb. A.1 ist in diesem Zusammenhang ein direkter Vergleich der SPE-Spektren bei verschiedenen Emissionsgeometrien gezeigt. Die Spektren unterscheiden sich nur geringfügig, in beiden kann keine Emission aus dem 2DEG nachgewiesen werden.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 5.4 die Valenzbandspektren von STO mit einer Niobdotierung von 0,05Gew% dargestellt. In Abb. 5.4(a) ist der vollständige zugängliche spektrale Bereich gezeigt. Deutlich zu erkennen ist die Emission aus O $2s$ - und O $2p$ -Zuständen. Erwartete Bindungsenergien aus Abb. 5.1(f) für Sr $4p_{3/2}$ und Sr $4p_{1/2}$ sind deckungsgleich mit dem breiten Peak bei $E_{kin} = 5$ eV, wobei die beiden Zustände nicht getrennt aufgelöst werden können. Ähnlich der Messungen in Abb. 5.3 lässt sich in Abb. 5.4(b) für die oxidierte Probe eine Emissionsflanke von O $2p$ bei 3,7 eV und 3,4 eV erkennen, wobei die Intensität innerhalb der Bandlücke wegen der geringeren Dotierungsdichte im Vergleich zu Abb. 5.3(a) reduziert ist. Auch lassen sich in Abb. 5.4(b) nach der Reduktion der Probe durch Heizen im UHV wie oben drei charakteristische Änderungen im Spektrum nachweisen: die Änderung im Intensitätsverhältnis der beiden O $2p$ -Peaks, eine Bandverbiegung von 220 meV und das Auftreten der Intensität bei $E_B = 1,2$ eV. In Abb. 5.4(b) wird der Bereich um E_F vergrößert gezeigt, wobei auch hier analog zu Abb. 5.3(b) die Ti $3d$ -Zustände wegen der Energieauflösung des Experiments nicht klar identifiziert werden können. Untersuchungen zur Reversibilität des Zustandes der Proben beim Hin- und Herschalten werden in Abb. A.2 und Abb. A.3 vorgelegt.

5.1.3 Doppelphotoemission an SrTiO₃(001)

In diesem Abschnitt werden die DPE-Daten der STO-Oberflächen vorgestellt. Nach den Messungen zur Einzelphotoemission in Abs. 5.1.2 wurden die jeweiligen Proben in der Geometrie des normalen Strahleinfalls positioniert. Mit zwei Spektrometern wurden, wie in Abs. 3.1 beschrieben, die emittierten Elektronenpaare in einer Koinzidenzschaltung gemessen. In den folgenden Betrachtungen wurde für beide Spektrometer über den gesamten Akzeptanzwinkel integriert.

Für eine Anregungsenergie von $h\nu = 25,2$ eV sind die resultierenden Daten der in Abb. 5.3 betrachteten Probe im „no 2DEG“-Zustand und „2DEG“-Zustand in Abb. 5.5 dargestellt. Die Messungen M1 und M2 unterscheiden sich um einen Faktor 100 in den jeweiligen Zählraten, woraus ein unterschiedlicher Anteil von echten und zufälligen DPE-Ereignissen folgt [96]. Wie bereits an anderer Stelle besprochen [32, 84], lässt sich das 2D-Spektrum der echten Koinzidenzen bestimmen, indem beide Messungen oberhalb der maximalen kinetischen Summenenergie aus Gl. (4.1) von 16,9 eV skaliert werden. Die Differenz der beiden Messungen ist in Abb. 5.5(c) und (f) gezeigt.

Während sowohl in Abb. 5.5(a) und (b) Intensität oberhalb von $E_{kin,sum} = 16,9$ eV existiert, ist in im untergrundkorrigierten Spektrum Abb. 5.5(c) in diesem Energiebereich die mittlere Intensität null. Aus Gl. (4.4) ergibt sich für den ersten Anstieg der in SPE bei $E_{B,SPE} = 3,65$ eV aus Abb. 5.3 im „no 2DEG“-Zustand die Summenenergie, die mit der blau gestichelten Linie in Abb. 5.5(c) markiert ist. Ab dieser Energie erwartet man Parremission in DPE für Elektronen vom Valenzbandmaximum. Die in rot eingezeichnete gestrichelte Linie zeigt die aus den Daten abgeschätzte Energie der ersten Paaremission. Analoge Betrachtungen können auch für die Messungen im „2DEG“-Zustand durchgeführt

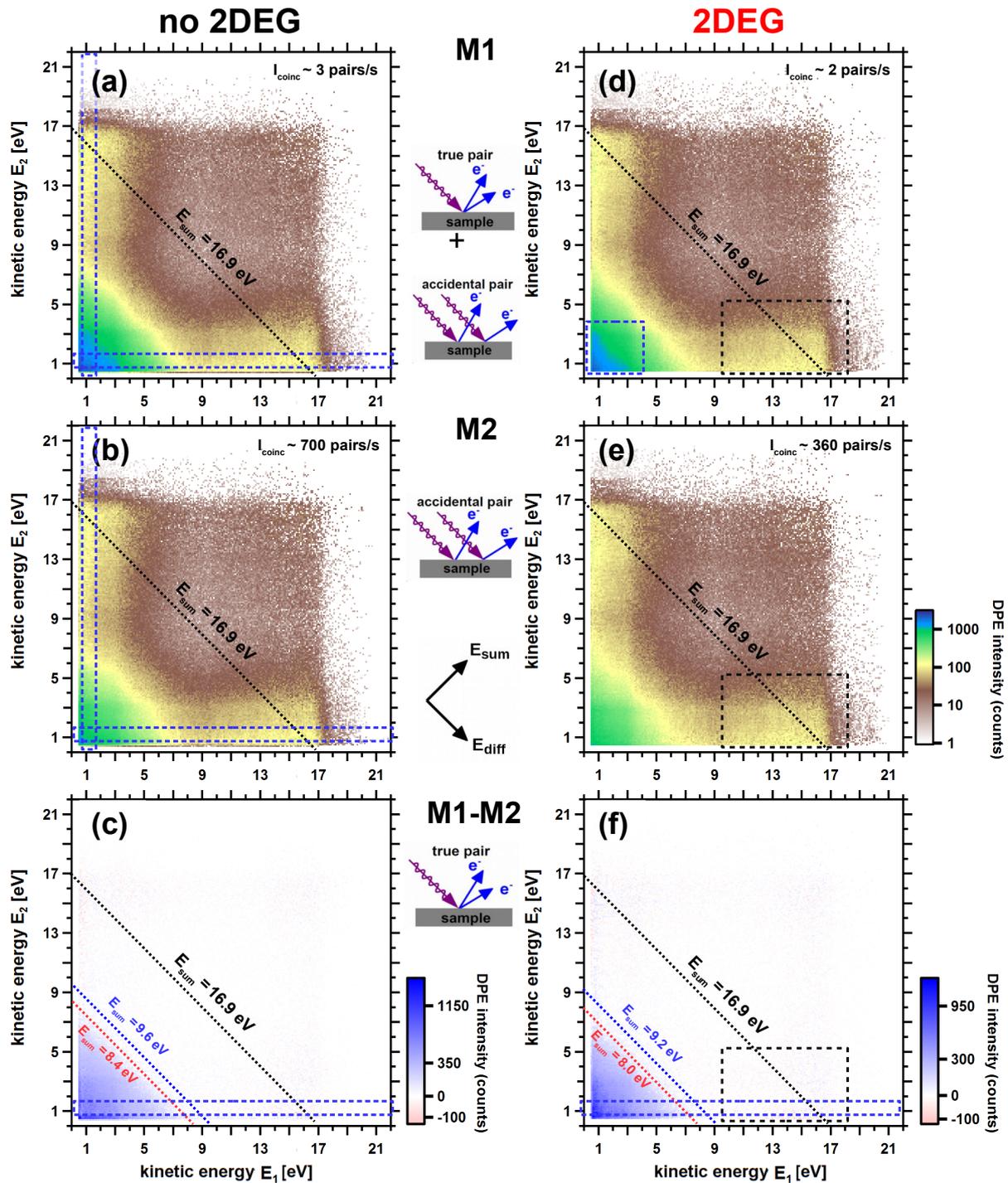


Abb. 5.5: 2D-Doppelphotoemissionsspektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ mit einer Niobdotierung von 0,1Gew% bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$: (a-c) im „no 2DEG“-Zustand bei Raumtemperatur und (d-f) „2DEG“-Zustand bei 80 K. Paarintensitäten gemessen mit niedriger Zählrate (a,d) und mit hoher Zählrate (b,e) in Abhängigkeit der beiden einzelnen kinetischen Energien E_1 und E_2 . Gestrichelte Linien markieren jeweils Summenenergien für echte Paare von E_F (schwarz), aus Abb. 5.3, für O 2p maximal errechnete (blau) und in DPE bestimmte Summenenergie (rot). Gestrichelte Kästchen markieren aus SPE abgeleitete Intensität in (a,b,d,e), die in (c,f) verschwindet (schwarz) beziehungsweise zur Augeremission führt (blau).

werden. Die resultierenden Summenenergien sind in Abb. 5.5(f) eingezeichnet. In beiden

Probenzuständen ist ein Unterschied von 1,2 eV zwischen berechneter und experimentell bestimmter Summenenergie zu erkennen. Auf die Frage, ob eine Emission im Bereich zwischen der blau und schwarz markierten Summenenergie stattfindet, wird im späteren Verlauf der Arbeit genauer eingegangen.

Außerdem sind Intensitätsfeature bei $E_{kin} = 3$ eV zu erkennen. Diese Intensitätserhöhung ist ein Resultat der Konvertierung mehrdeutiger niederenergetischer Elektronen, wie in Abs. 3.1.2 beschrieben und für alle in dieser Arbeit gezeigten Daten erkennbar. Sie führt zu einer Erhöhung des niederenergetischen Untergrundes für $E_{kin} \leq 3$ eV jedoch nicht zu Intensitätsmaxima.

Darüber hinaus sind achsenparallele Intensitätsprofile bei $E_{kin} \approx 1$ eV in Abb. 5.5(c) und (f) zu erkennen. Dies entspricht mit $E_{B,SPE} = 20,1$ eV der Emission aus Sr $4p_{3/2}$ -Zuständen, wie in Abb. 5.4 beschrieben. Die darauf folgende Augeremission aus dem Valenzband wird als achsenparalleles Sr $4p_{3/2}$ -VV Intensitätsprofil gemessen. Zur genaueren Diskriminierung von Transmissionseffekten werden im Folgenden Messungen bei höherer Photonenenergie präsentiert.

Für die in Abb. 5.4 vorgestellte Probe wurden ebenfalls DPE-Spektren bei $h\nu = 30,0$ eV aufgenommen. Sie sind in Abb. 5.6 gezeigt. Wieder wurde über Gl. (4.1) die maximale Summenenergie $E_{kin,sum}^{max}$ von 21,7 eV berechnet. Analog zu Abb. 5.5 wurden die untergrundkorrigierten Spektren in Abb. 5.6(c) und (f) aus den Messungen M1 und M2 bestimmt. Es ist zu erkennen, dass die berechneten und experimentellen Kanten im Vergleich zu den Spektren in Abb. 5.5(c) und (f) jeweils um die Differenz der Photonenenergie von 4,8 eV verschoben sind. Darüber hinaus lassen sich achsenparallele Strukturen in den 2D-Spektren erkennen, die beispielhaft in Abb. 5.6(a) markiert wurden. Diese Intensitätsprofile sind sowohl in den Messungen M1 als auch M2 vorhanden und darüber hinaus auch nach Untergrundabzug in Abb. 5.6(c) und (f) noch leicht sichtbar. Im Vergleich mit Abb. 5.5 ist in Abb. 5.6 eine deutliches Emissionsprofil bei $E_{kin} = 3$ eV als O $2p$ -VV Augerprozess zu erkennen. Darüber hinaus ist bei $E_{kin} = 5$ eV eine verbreiterte Kante des Sr $4p_{3/2}$ -VV und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augerprozesses zu erkennen. Ihre scharf definierten Energien stimmen mit den Peaks in Abb. 5.4 überein.

In Abb. 5.7(a,b) werden für Breiten von $E_{diff} = \pm 1$ eV jeweils die Summenenergiespektren aus den vorher vorgestellten Messungen bei $h\nu = 25,2$ und $30,0$ eV dargestellt. Durch Normierung der Spektren auf gleiche Gesamtintensität findet man ein ähnliches Verhalten, wie in den zugehörigen SPE-Daten aus Abb. 5.3(a) und Abb. 5.4(b). Man kann in Abb. 5.7(a) für $h\nu = 25,2$ eV verschiedene markante Eigenschaften identifizieren. Für Paarbindungsenergien $E_{B,sum} < 5$ eV gibt es keine Emission in beiden Präparationszuständen der Probe, also insbesondere keine Emission aus Ti $3d$ -Zuständen. Für 5 eV $< E_{B,sum} < 8,5$ eV sieht man eine erhöhte Emission im „2DEG“-Zustand, die sich durch Paaremission aus Sauerstofffehlstellen V_O zusammen mit O $2p$ erklären lässt. Der darauf folgende Anstieg für Paare aus O $2p$ ist im roten Spektrum im Vergleich zum schwarzen um 400 meV zu höheren Paarbindungsenergien verschoben. Dies entspricht der doppelten Energieverschiebung im

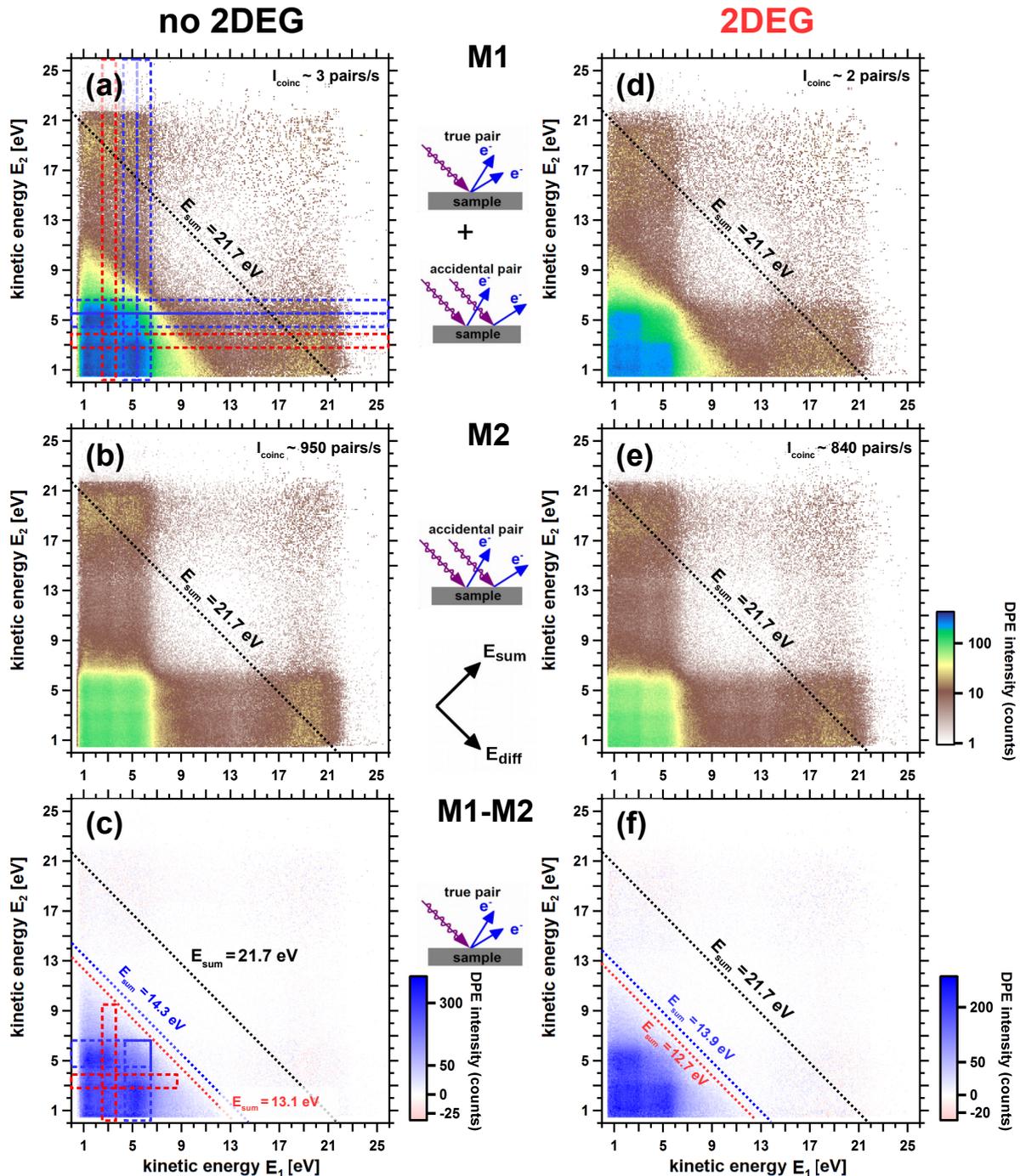


Abb. 5.6: 2D-Doppelphotoemissionsspektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ mit einer Niobdotierung von 0,05Gew% bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$: (a-c) im „no 2DEG“-Zustand bei Raumtemperatur und (d-f) „2DEG“-Zustand bei 150 K. In (a,d) gemessen mit niedriger Zählrate und in (b,e) mit hoher Zählrate sind die Intensitäten der Elektronenpaare in Abhängigkeit der beiden einzelnen kinetischen Energien E_1 und E_2 dargestellt. Gestrichelte Linien markieren jeweils Summenenergien für echte Paare von E_F (schwarz), aus Abb. 5.3 für $O 2p$ maximal errechnete (blau) und im DPE-Spektrum bestimmte Summenenergiekanten (rot). Gestrichelte Kästchen markieren SPE aus $O 2s$ (rot) und $Sr 4p$ (blau) in (a) und daraus resultierende Paaremission durch Augerprozesse (c).

Vergleich mit der Bandverbiegung, die für einfache Photoemission in Abb. 5.3(a) bestimmt wurde. Außerdem ist die Intensität des roten Spektrums gegenüber dem schwarzen für

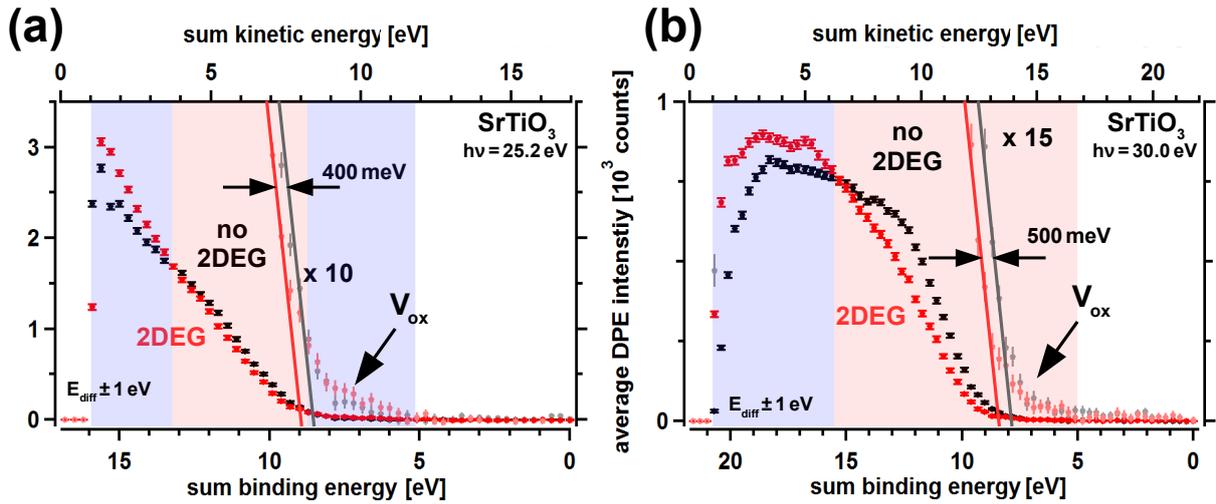


Abb. 5.7: Summenenergiespektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ mit (a) $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ und (b) $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ vergleichend im „2DEG“- und „no 2DEG“-Zustand. Dafür wurden die Spektren aus Abb. 5.5 und Abb. 5.6 im Bereich von $E_{diff} \pm 1 \text{ eV}$ gemittelt und auf die Gesamtintensität der jeweiligen Messung im „no 2DEG“-Zustand normiert. Unterschiedliche Schattierung markiert Bereiche in denen Emission im „2DEG“-Zustand überwiegt (blau) oder reduziert ist (rot).

$8,5 \text{ eV} < E_{B,sum} < 14,2 \text{ eV}$ reduziert. Dies ergibt sich anschaulich aus der reduzierten Intensität des nicht bindenden $\text{O } 2p$ -Zustands bei $E_{B,SPE} \approx 5 \text{ eV}$ im „2DEG“- gegenüber dem „no 2DEG“-Zustand in Abb. 5.3(a). Eine analoge Erklärung findet man für die Intensitätsunterschiede bei $E_{B,sum} > 14,2 \text{ eV}$. In Abb. 5.7(b) werden die gleichen Eigenschaften identifiziert. Jedoch findet man hier im Bereich der Paaremission von V_O mit $\text{O } 2p$ keine wesentlich stärkere Emission aus dem „2DEG“-Zustand. Dafür sind Emissionsunterschiede für höhere Bindungsenergien viel stärker ausgeprägt, was sich durch die zusätzliche Paaremission als $\text{Sr } 4p$ -VV Augeremission begründen lässt. Diese qualitative Analyse wird in Abs. 5.4.1.1 vertieft, um Eigenschaften der Elektronen-Wechselwirkung in STO zu diskutieren und erstmals einen direkten Vergleich eines Augerprozesses mit direkter DPE zu führen.

5.2 Ti-dotiertes $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$

5.2.1 Eigenschaften und Präparation

Die $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_4(001)$ - (SRO) Probe für die folgenden Untersuchungen wurde in der Fachgruppe von Prof. Dr. Ebbinghaus (MLU Halle) durch Zonenschmelzen hergestellt. $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ ist ein Teil einer Ruddlesden-Popper Serie $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [118, 119]. Neben dem aus $\text{O } 2p$ abgeleiteten Valenzband besitzen die Elemente dieser Serie wegen der ungepaarten $\text{Ru } 4d^4$ -Elektronen Zustände an E_F komplexe magnetische Eigenschaften, wie die Bandstruktur in Abb. 5.8(a) verdeutlicht [120]. Während SrRuO_3 und $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ jeweils unterhalb von $T_C = 160 \text{ K}$ und 100 K ferromagnetisch geordnet sind, bleibt $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$

paramagnetisch. Dafür wurde gezeigt, dass Sr_2RuO_4 , ähnlich wie STO, eine supraleitende Phase mit einer kritischen Temperatur von 0,93 K besitzt [134], was auf Korrelationseffekte hindeutet. Wird Ru^{4+} in Sr_2RuO_4 mit nicht-magnetischen Ti^{4+} -Ionen substituiert ($3d^0$ -Konfiguration), so zeigt sich, dass eine magnetische Ordnung entlang der c -Achse bei tiefen Temperaturen zusammen mit in ab -Richtung lokalisiertem Ladungstransport entsteht [135, 136]. Es wird dabei argumentiert, dass das Dotieren eine Lokalisierung magnetischer Momente induziert, die Paarbildung wird jedoch schon bei Dotierungsdichten $x \leq 0,001$ unterdrückt [135]. Diese elektronische Struktur ermöglicht damit die Untersuchung von Korrelationseffekten in d -Orbitalen ähnlich der Betrachtungen in Abs. 4.2. Gleichzeitig kann so auch der Einfluss von Sauerstoff in Verbindung damit studiert werden. Außerdem ist $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(001)$ oberhalb einer kritischen Dotierung von $x = 0,2$ halbleitend mit einer Bandlücke von ca. 0,1 eV [121]. Dieses Verhalten ist in Abb. 5.8(c) beschrieben. Man erkennt, wie die Substitution von Ru^{4+} mit Ti^{4+} die Intensität in der Nähe von E_F und bis zu einer Bindungsenergie von 2 eV reduziert, während die Intensität für höhere Bindungsenergien konstant bleibt [121].

Neben Emission aus dem Valenzband sind analog zu den Betrachtungen an STO im vorherigen Abschnitt auch Emissionlinien aus flachen Rumpfniveaus zu erwarten. Die in Abb. 5.8(b) aufgeführten SPE-Spektren zeigen für verschiedene Konfigurationen der Ruddlesden-Popper Serie abhängig von der Photonenenergie Valenz- und Rumpfniveaustände. Wie in Abs. 5.1.1.1 erkennt man Emissionslinien des Spin-Bahn-aufgespaltenen $\text{Sr } 4p_{3/2}$ bei $E_B = 18,6$ eV und $\text{Sr } 4p_{1/2}$ bei $E_B = 19,3$ eV, sowie eine vergleichsweise breite Intensität aus $\text{O } 2s$ im Bereich von 21,1 eV bis 23,5 eV [97, 137]. Wegen der hohen Reaktivität der Oberfläche wurde die für die Experimente verwendete Probe einmalig auf 395 K geheizt und danach *in situ* gespalten. Mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) wurde eine (1x1)-Struktur verifiziert, wie anhand Abb. A.5 gezeigt ist.

5.2.2 Einzel- und Doppelphotoemission an $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$

In SPE können die in Abb. 5.8(a) und (b) gezeigten Spektren verifiziert werden. In Abb. 5.9 sind dazu Spektren bei Anregung mit $h\nu = 25,2$ und 30,0 eV bei normalem Strahleinfall vergleichend dargestellt. Neben dem grau unterlegten $\text{O } 2p$ Valenzband, in dem fünf charakteristische Peaks bei 3,9 eV, 5,1 eV, 7,5 eV, 10,0 eV und 12,0 eV erkennbar sind, sind $\text{Ru } 4d$ -Zustände im Bereich von $E_B = 2,0$ eV bis E_F zu erkennen. Für beide gezeigten Photonenenergien ist Abb. 5.9 die aus Abb. 5.8(b) entnommenen Bindungsenergien für $\text{Sr } 4p_{3/2}$ und $\text{Sr } 4p_{1/2}$ in blau und in Abb. 5.9(b) auch $\text{O } 2s$ in rot markiert. Beide Spektren stimmen bei kinetischen Energien bis 10 eV mit Abb. 5.8(c) (rechts) überein [121]. In Abb. 5.9(b) ist außerdem die Polarisationsabhängigkeit der SPE-Intensität dargestellt. Man findet keine wesentliche Abhängigkeit von der Polarisation bei Integration über den Akzeptanzwinkel von $\pm 15^\circ$. Die führende Flanke des $\text{O } 2p$ -Zustandes bei $E_B = 4$ eV zeigt eine Verschiebung von 50 meV. Dies kann durch Restgasadsorption erklärt werden. Jedoch sind auch geringfügige Unterschiede der Probenposition relativ zum Detektor denkbar.

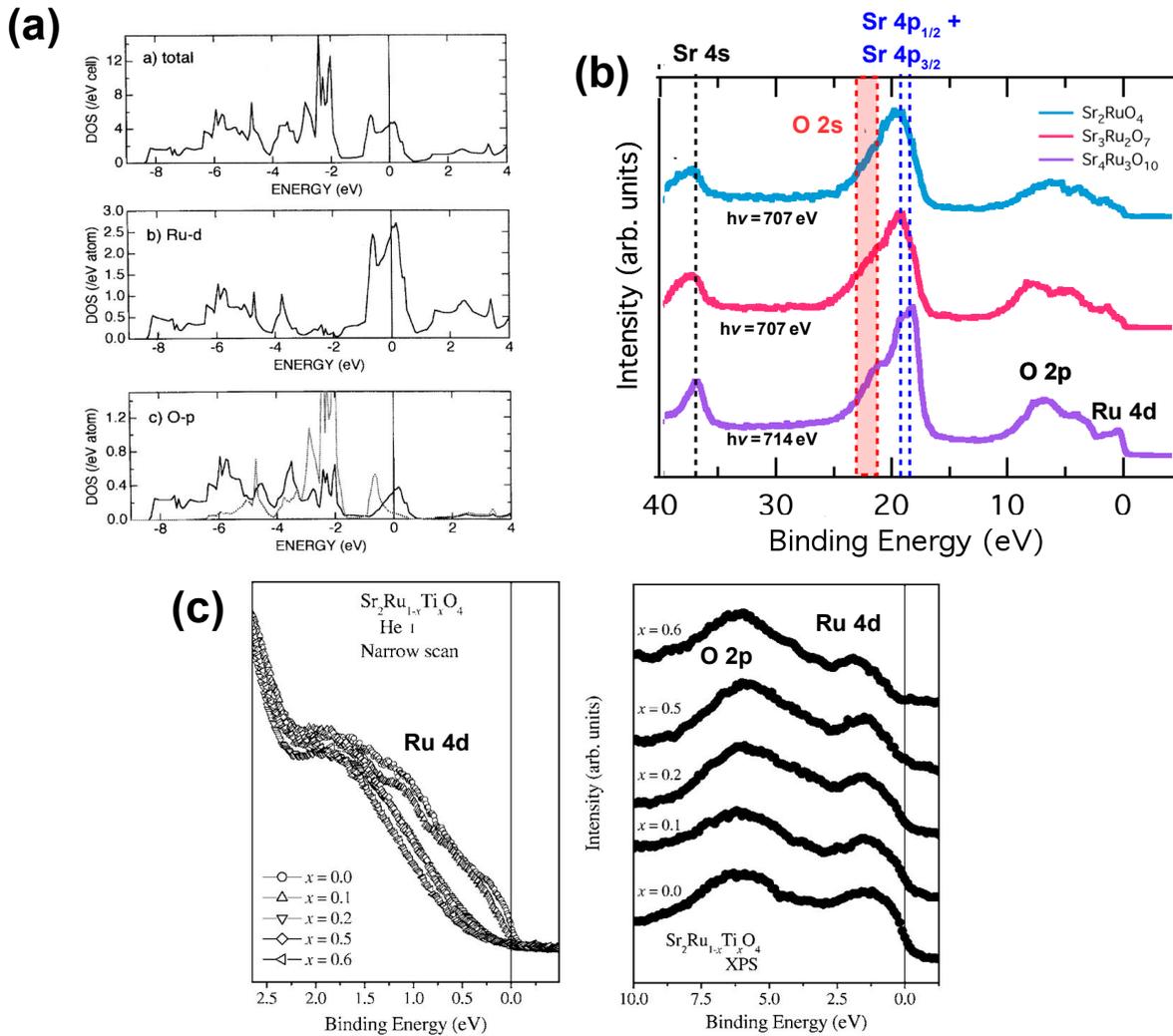


Abb. 5.8: (a) Elementaufgelöste Zustandsdichte von Sr_2RuO_4 aus [120]. (b) XPS-Spektren der Ruddlesden-Popper Serie $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ aus [97]. Gestrichelte Linien markieren Rumpfniveaus, rot unterlegt den Energiebereich in dem O 2s emittiert. (c) SPE Spektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4(001)$ direkt an E_F mittels UPS (links) und in der Valenzbandregion mittels XPS (rechts) gemessen [121].

Solche geometrischen Unterschiede werden in den Analysen in Abs. 5.4 kompensiert, indem DPE-Spektren jeweils durch *in situ* gemessene SPE-Spektren modelliert werden. Die Spektren in Abb. 5.8(b) wurden im Abstand von 14 Tagen aufgezeichnet. Die gemessenen Intensitätsunterschiede von 15% bei niedrigen kinetischen Energien können durch die hohe Reaktivität der Probe und dem daraus resultierenden höheren niederenergetischen Untergrund erklärt werden. Ich werde im weiteren Verlauf dieser Arbeit an diesem Beispiel diskutieren, inwieweit DPE-Spektren an reaktiven Oberflächen miteinander vergleichbar sind und welche Limitierungen durch die Dauer der Messungen entstehen. Zunächst werden in Abb. 5.10 die DPE-Spektren vorgestellt, die jeweils im Anschluss an die in Abb. 5.9 gezeigten Spektren, gemessen wurden. Links sind jeweils die 2D-Energiespektren für hohen Photonenfluss gezeigt. Sie enthalten hauptsächlich zufällige Paare, was in Abs. 3.2 ausführlich dargelegt ist. Auf der rechten Seite sind damit vergleichend die Spektren nach vollzogenem Untergrundabzug präsentiert. Wie für STO in Abb. 5.5 erkennt man in

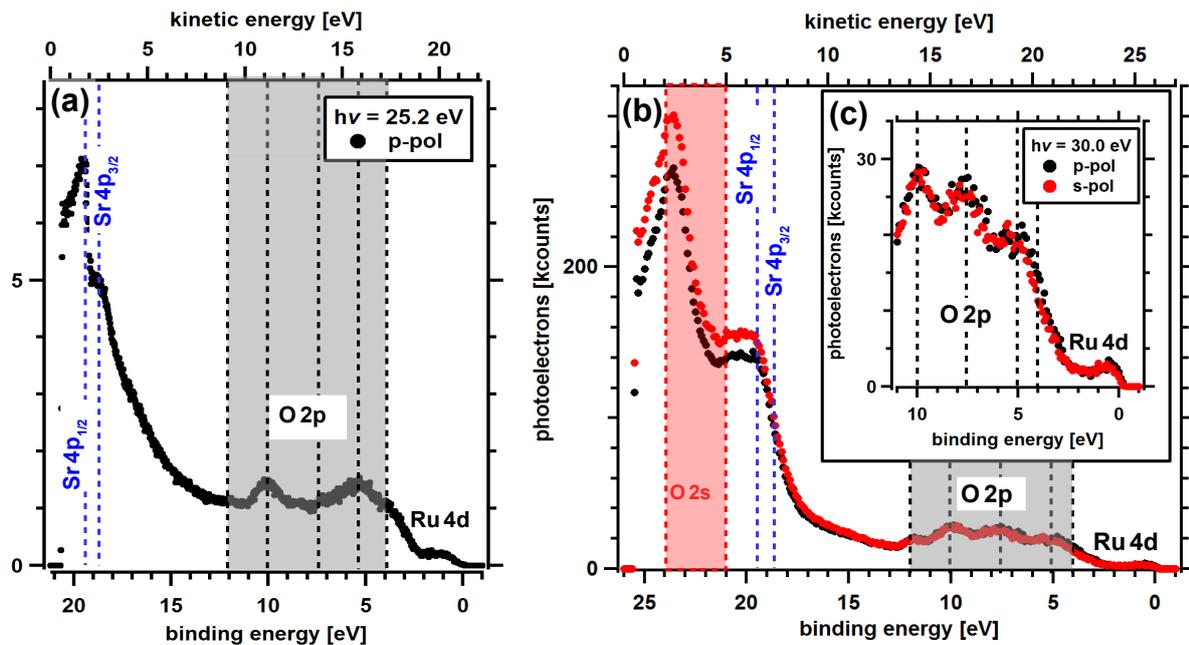


Abb. 5.9: SPE an $Sr_2Ru_{0.8}Ti_{0.2}O_4(001)$ bei normalem Strahleinfall bei (a) $h\nu = 25,2$ eV mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ und (b,c) $h\nu = 30,0$ eV mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ (schwarz) und $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ (rot). Gestrichelte bunte Linien und Flächen markieren jeweils Emissionspeaks der Rumpfniveaus von O 2s und Sr 4p in Anlehnung an Abb. 5.8, gestrichelte schwarze Linien und Flächen das O 2p Valenzband. (c) sind Daten aus (b) vergrößert im Valenzbandbereich.

Abb. 5.10(a) in den schwarz markierten gestrichelten Kästchen achsenparallel Intensitäten bei kinetischen Energien von jeweils 11 eV. Diese sind Resultate von Einzelphotoemission und liegen als solche bei den gleichen kinetischen Energien wie die markierten Zustände in Abb. 5.9(a). Nur solche, die ein weiteres Photoemissionsereignis nach sich ziehen, wie es bei einem Augerzerfall geschieht, sind auch in den rechten Spektren vorhanden. So erkennt man in Abb. 5.9(b) achsenparallele Intensitätsprofile aus dem Sr 4p_{3/2}-VV und Sr 4p_{1/2}-VV Augerzerfall bei kinetischen Energien im Bereich bis zu 3 eV. Darüber hinaus sind analog zu Abb. 5.5 die berechneten maximalen kinetischen Summenenergien und die für Emission von Paaren aus O 2p berechneten Energien mit gepunkteten Linien eingezeichnet. Auch oberhalb dieser Kanten werden Paare gemessen. Grund hierfür ist Paaremission unter Beteiligung von Ru 4d-Zuständen. Dies wird in Abs. 5.4.1.2 anhand von Linienprofilen im Detail diskutiert.

Die achsenparallelen Intensitätsprofile bei kinetischen Energien von 1 bis 2 eV im Spektrum bei $h\nu = 25,2$ eV in Abb. 5.10(b) verschieben bei Erhöhung der Photonenenergie um 4,8 eV zu höheren kinetischen Energien, wie in Abb. 5.10(d) und (f) zu erkennen. Die Sr 4p_{3/2}-VV und Sr 4p_{1/2}-VV Augerintensitäten liegen hier im Bereich kinetischer Energien zwischen 5 eV und 8 eV. Diese sind als Intensitätsprofile in gestrichelten schwarzen Kästchen in Abb. 5.10(e) und in gestrichelten bunten Kästchen in Abb. 5.10(f) zu sehen. Äquidistant verschieben auch die in Abb. 5.10(d) markierten Summenenergien im Vergleich mit Abb. 5.10(b). Abgesehen von den Unterschieden in der totalen Anzahl gemessener Paare zwischen Abb. 5.10(d) zu Abb. 5.10(f), die aus unterschiedlicher Messdauer resultieren, erkennt

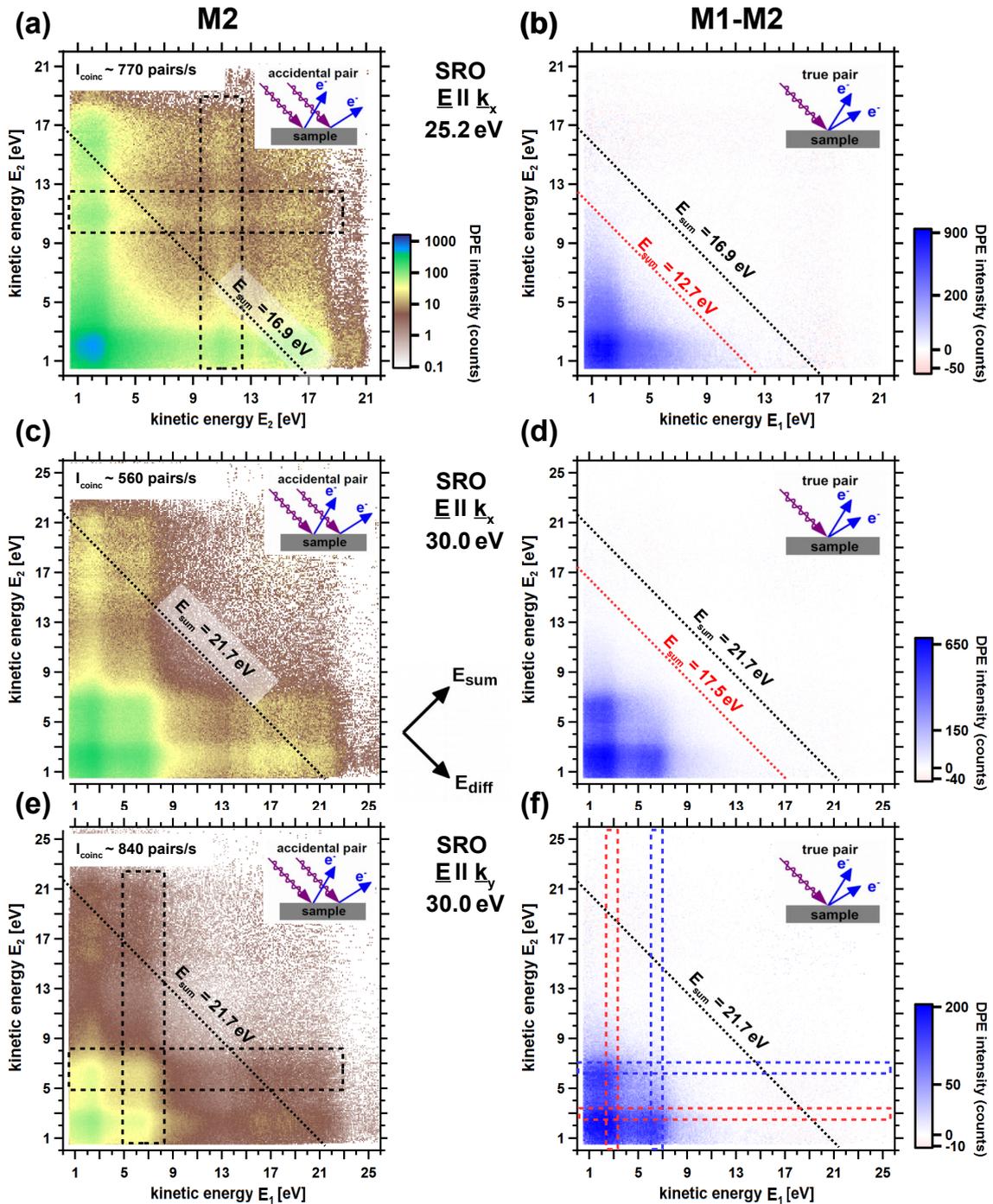


Abb. 5.10: 2D-Doppelphotoemissionsspektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ gemessen mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ (a,b) und $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ (c,d), sowie mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ (e,f). Die Spektren links sind jeweils bei hohen Zählraten gemessen (M2). Rechts sind jeweils untergrundkorrigierte DPE-Spektren (M1-M2) gezeigt. Gepunktete schwarze Linien markieren mit Gl. (4.1) berechnete maximale Summenenergiekanten für echte Paare, gepunktete rote Linien sind die aus den Spektren bestimmten Kanten. Gestrichelte schwarze Kästchen markieren SPE-Profile, gestrichelte bunte Kästchen Auger-Linienprofile.

man keine Unterschiede der DPE-Intensitäten und damit keine Abhängigkeit von der Polarisation. Genauere Analysen erfolgen in Abs. 5.4.

5.3 $\text{EuTiO}_3(001)$

5.3.1 Eigenschaften und Präparation

In diesem Abschnitt werden die gemessenen SPE- und DPE-Spektren an $\text{EuTiO}_3(001)$ (ETO) vorgestellt. ETO ist ebenfalls ein Perovskit und besitzt einige einzigartige Charakteristika. Die Bandstruktur von ETO hat große Ähnlichkeit mit der von STO aus Abb. 5.1 [138, 139]. Man findet hier ein breites hauptsächlich aus O $2p$ -Zuständen abgeleitetes Valenzband bei E_B zwischen 3 eV und 12 eV [122]. In starkem Kontrast zu STO besitzt ETO jedoch noch $4f^7$ Elektronen aus Europium, die als schmale Emissionslinie bei $E_B = 2$ eV zum Valenzbandspektrum beitragen, solange ETO in stöchiometrischer Form, also mit Eu^{2+} , vorliegt. Hingegen verschwindet diese dispersionslose Linie, wenn Eu^{3+} durch Oxidation von EuO zu Eu_2O_3 entsteht [140]. Bei ETO handelt es sich daher um einen Halbleiter, bei dem die Bandlücke zwischen Eu $4f$ - und Ti $3d$ -Zuständen gebildet wird im Kontrast zu STO. Auch besitzt ETO wegen der Eu $4f$ -Elektronen ein magnetisches Moment. ETO-Kristalle zeigen daher bei $T_N = 5$ K antiferromagnetische Ordnung, wohingegen dünne ETO-Schichten ferromagnetisch koppeln. Im Rahmen der Suche nach Multiferroika ist ETO deswegen von großem Interesse [141]. Aufbauend auf den Betrachtungen von vorher ist ETO ein ideales System um Wechselwirkungen der Elektronen in f -Orbitalen und O $2p$ zu betrachten. Darüber hinaus ist es durch das Aufbringen von reduzierendem Europium auf STO möglich, Sauerstofffehlstellen zu erzeugen [124, 142]. Ob ein 2DEG in solchen Systemen im STO selbst oder in den aufgetragenen Perovskitschichten entsteht, wird zur Zeit noch diskutiert [123, 143]. Solche Heterostrukturen zeigen eine Flächendichte des 2DEG $\rho_{2DEG} > 1 \cdot 10^{13}$ Elektronen·cm⁻² [114, 125]. Im Rahmen der durchgeführten Messungen in DPE und SPE werden kinetische Elektronenenergien von 1 eV bis 25 eV ausgewertet. In diesem Energiebereich ist es unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglängen möglich, Emission aus den obersten Lagen gemeinsam mit Emission aus dem Substrat zu betrachten.

Die ETO-Schicht wurde durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) von Anne Oelschläger in unserer Gruppe hergestellt. Ein STO-Kristall wurde wie in Abs. 5.1.1.2 präpariert, sodass ein 2DEG an der Oberfläche erzeugt werden kann, das durch Heizen in Sauerstoff verschwindet. Daraufhin wurden in zwei Schritten insgesamt 1 nm metallisches Europium mittels MBE auf die Oberfläche verdampft und die Probe nach jedem Schritt für 5 min bei 970 K geheizt. Die entstandene Schicht wurde mittels XPS charakterisiert und zeigt bei $E_B = 2,1$ eV Intensität, die sich auf die Bildung von EuO zurückführen lässt [140]. LEED-Messungen zeigen eine (1x1)-Struktur mit im Vergleich zu STO verbreiterten Reflexen, die auf eine teilweise Bildung von ETO an der Oberfläche schließen lässt. Daraufhin wurden schrittweise die stöchiometrischen Mengen Eu und Ti verdampft und bei $p_{\text{O}_2} 1 \cdot 10^{-6}$ mbar geheizt, bis sechs Monolagen ETO erzeugt wurden. HREELS Spektren jeweils vor dem Heizen in Sauerstoff zeigen die Signatur eines 2DEG wie in Abb. 5.2. Eine anschließende Charakterisierung mit LEED zeigt eine c(2x2)-Überstruktur [144]. Mittels XPS wurde

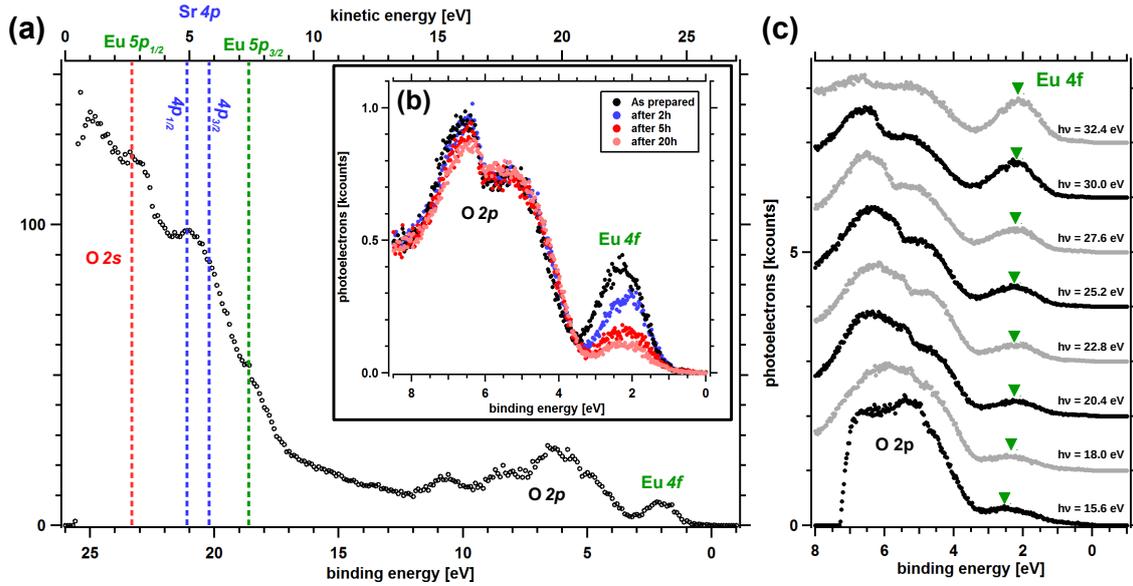


Abb. 5.11: SPE-Spektren von 6 ML $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei $h\nu = 30,0$ eV (a,b) und bei verschiedenen Photonenenergien im Valenzbandbereich (c). (b) Valenzbandspektren zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Präparation. Gestrichelte bunte Linien in (a): Emissionslinien der Rumpfniveaus. Grüne Dreiecke in (c) markieren die Emission aus $\text{Eu } 4f$.

Europium überwiegend als Eu^{2+} in den Schichten beobachtet. Daraufhin wurde die Probe mittels Vakuumtransfer in die DPE-Kammer übergeben, wo die weiteren Experimente durchgeführt wurden.

5.3.2 Einzel- und Doppelphotoemission an $\text{EuTiO}_3(001)$

Nach dem Ausgasen der Probe bei 370 K für 30 min, wurde die Probe für 10 min auf 870 K geheizt. Die resultierenden SPE-Spektren sind in Abb. 5.11 präsentiert. Man erkennt bei Anregung mit $h\nu = 30,0$ eV Photoemission aus verschiedenen Zuständen. Analog zu Abb. 5.4 findet man in Abb. 5.11(a) Emissionslinien der flachen Rumpfniveaus bei $E_B \approx 23$ eV aus O 2p und bei $E_B = 18,5$ eV aus $\text{Eu}^{2+} 5p_{3/2}$ [145, 146]. Bei $E_B = 20,1$ eV und $E_B = 20,9$ eV erwartet man Emission aus jeweils Sr 4p_{3/2}- und Sr 4p_{1/2}-Zuständen vom Substrat. Bei $E_B \approx 23$ eV ist außerdem Emission aus $\text{Eu}^{2+} 5p_{1/2}$ zu erwarten [145, 146], weshalb hier eine Superposition der Eu 5p und O 2s Emissionslinie vorliegt. Bei kinetischen Energien bis 10 eV ist eine Informationstiefe von mehreren Nanometern aus Betrachtungen der mittleren freien Weglänge zu erwarten [50]. Darüber hinaus ist, wie oben angedeutet, eine Valenzbandemission von O 2p aus ETO bei $3 \text{ eV} \leq E_B \leq 12 \text{ eV}$ zu beobachten, hier beträgt die inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) deutlich weniger als 1 nm. Zuletzt erkennt man bei $E_B = 2,1$ eV die Emission aus $\text{Eu } 4f$ in Übereinstimmung mit XPS-Daten aus der Präparation.

Abb. 5.11(b) zeigt die Intensität der Eu^{2+} -Emissionslinie zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Präparation der reduzierten ETO-Oberfläche. Man erkennt, dass die Oxidation der Oberfläche aus dem Restgas der Kammer bei 10^{-10} mbar innerhalb von wenigen Stun-

den die Intensität bei $E_B = 2,1$ eV auf 25% reduziert. Dem gegenüber wird in Abb. A.6 bei $E_B = 10$ eV die Zunahme von Emissionsintensität gemessen, die auf das Entstehen von Eu^{3+} hinweist. Dies lässt den Schluss zu, dass in oberflächennahen Schichten Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert [140, 146]. Auch lässt sich eine Verschiebung der oberen Emissionsflanke der O $2p$ -Zustände beobachten, die analog zu den Beobachtungen an STO auf eine Bandverbiegung durch Oxidation/Reduktion der Oberfläche zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang werden analog zu STO-Oberflächen auch das 2DEG an STO/ETO-Grenzflächen und in ETO selbst diskutiert [123, 143]. Im oxidierten Zustand verschiebt die Emissionslinie der flachen Rumpfniveaus des $\text{Eu}^{3+} 5p_{3/2}$ -Zustands ebenfalls zu $E_B = 21,5$ eV und ist damit in Superposition mit der Emissionslinie von Sr $4p_{1/2}$ im SPE Spektrum in Abb. 5.11 [147]. Die Linie des $\text{Eu}^{3+} 5p_{1/2}$ -Zustands verschiebt zu $E_B \approx 26$ eV [147]. Um eine möglichst hohe Konzentration an Eu^{2+} -Zuständen zu erzielen, wurde vor allen weiteren SPE-Messungen und täglich während der DPE-Messungen die Probe durch UHV Heizen bei 870 K reduziert. SPE-Spektren direkt nach dem Heizschritt zeigen, dass der Zustand der Oberfläche vollständig reversibel ist. In Abb. 5.11(c) sind Valenzbandspektren von ETO bei Photonenenergien zwischen 15,6 eV und 32,4 eV gezeigt. Man findet eine geringfügige Abhängigkeit der vier gefundenen Peaks aus O $2p$ von der Photonenenergie, die auf die Änderung der Impulskoordinate senkrecht zur Oberfläche zurückzuführen ist. Dagegen wird Eu $4f$ bei $E_B = 2,1$ eV für fast alle $h\nu$ beobachtet. Lediglich für $h\nu = 18,0$ eV und 15,6 eV findet man eine Verschiebung des Maximums zu höheren Bindungsenergien. Jedoch wird anhand des Minimums bei $E_B = 3,2$ eV auch eine Zunahme des Untergrundes für sinkende $h\nu$ gefunden, was die geringfügige Verschiebung des Maximums bedingt. Man findet außerdem eine deutliche Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Eu $4f$ zu O $2p$. Daher wurden für DPE-Messungen drei Photonenenergien von $h\nu = 25,2, 30,0$ und 32,4 eV ausgewählt, um Langzeitmessungen durchzuführen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 5.12 präsentiert. Analog zu den vorherigen Betrachtungen findet man auch für ETO gemessen bei $h\nu = 25,2$ eV in Abb. 5.12(a) im 2D-Spektrum bei hohem Fluss achsenparallele Intensitätsprofile bei mehreren Energien. Beispielhaft, in schwarz gestrichelt markiert, sind SPE-Prozesse aus den O $2p$ Valenzbandzuständen bei $14 \text{ eV} < E_{kin} < 18 \text{ eV}$ zu finden. Darüber hinaus sind, mit blau gestrichelt markiert, auch SPE-Prozesse aus Sr $4p$ -Zuständen aus dem Substrat zu erkennen. Diese SPE-Übergänge können analog zu den Überlegungen für STO eine Augeremission nach sich ziehen. Bei großen Energieunterschieden zwischen den am Augerprozess beteiligten Orbitalen können diese Prozesse praktisch gleichzeitig geschehen, was zu einer diagonalen Intensitätsverteilung im 2D-Spektrum führen würde [44]. Findet die Emission beider Elektronen in sequenzieller Art statt, führt dies zu achsenparallelen Intensitätsprofilen, wie sie in Abb. 5.12(b) im untergrundkorrigierten Spektrum in blau markiert sind. Nach der Untergrundkorrektur geht außerdem wieder die gemittelte Paarintensität oberhalb von $E_{kin,sum}^{max} = 16,9$ eV gegen null, wohingegen in den Spektren links in diesem Bereich Emission aus dem Valenzband das Spektrum dominiert. In Abb. 5.12(b) ist außerdem in rot gepunktet der erste Anstieg für

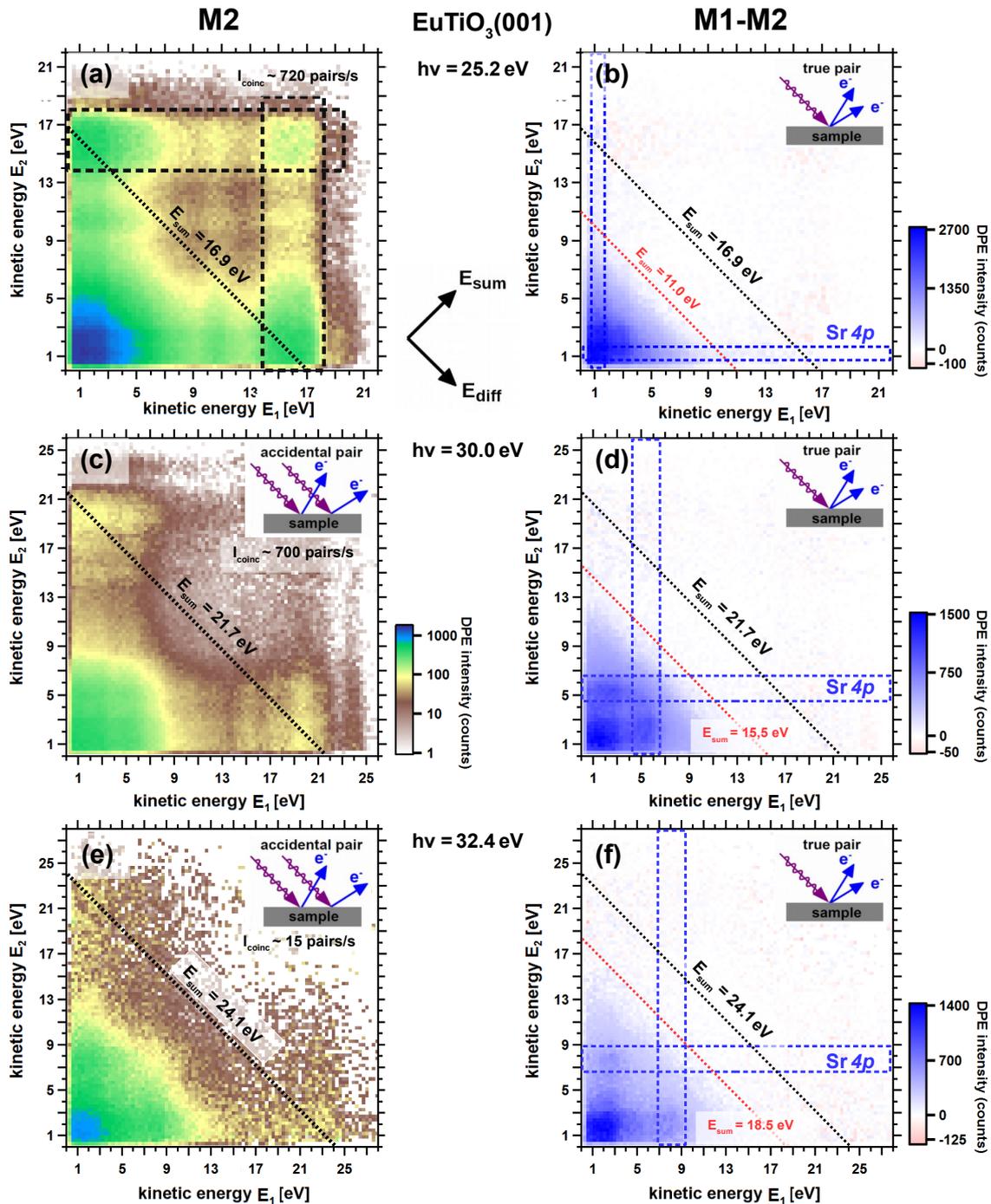


Abb. 5.12: 2D-Doppelphotoemissionsspektren von 6 ML $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ (a,b), $30,0 \text{ eV}$ (c,d) und $32,4 \text{ eV}$ (e,f). Es sind jeweils links Messungen bei hohem Photonenfluss und rechts untergrundkorrigierte Spektren abgebildet. Gepunktete Linien markieren $E_{\text{kin,sum}}^{\text{max}}$ (schwarz) und erste Anstiege der Paaremission (rot). Gestrichelte Boxen markieren jeweils achsenparallel Emission durch SPE (schwarz) und Augerprozesse (blau). Die Messungen bei hohem Photonenfluss wurden jeweils direkt nach dem UHV Heizen der Probe (c), 4 h (a) und 24 h (e) nach dem Heizen aufgenommen.

Paaremission bei $E_{\text{kin,sum}} = 11,0 \text{ eV}$ markiert. Die Differenz von $\approx 6 \text{ eV}$ zwischen $E_{\text{kin,sum}}^{\text{max}}$ und der ersten Paaremissionen ist ebenfalls für $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ in Abb. 5.12(d) zu beobachten. Außerdem findet man hier zusätzlich Emission aus $\text{O } 2s$ -Zuständen mit anschließender Augeremission bei $E_{\text{kin}} = 2,7 \text{ eV}$. Auch das Emissionsprofil von $\text{Sr } 4p$ bei $5,0 \text{ eV}$ ist deutlich

erkennbar und entspricht der Emissionslinie des Rumpfniveaus in Abb. 5.11(a). Allerdings ist es um die Differenz der Photonenenergien zu Abb. 5.12(b) verschoben. Die Emission aus $\text{Eu } 5p$ bei $E_{kin} = 7,4 \text{ eV}$ ist dagegen kaum erkennbar. Sie wird anhand von Linienprofilen in Abs. 5.4.3 diskutiert. Obwohl in Abb. 5.12(c) bei $E_{kin} = 23,9 \text{ eV}$ ($E_B = 2,1 \text{ eV}$) deutlich Emission aus $\text{Eu } 4f$ -Zuständen zu erkennen ist, findet man im untergrundkorrigierten Spektrum keine Paaremission bei $E_{kin, sum}^{max} - 2 \cdot 2,1 \text{ eV} = 17,5 \text{ eV}$. Eine analoge Betrachtung kann für $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ in Abb. 5.12(e,f) durchgeführt werden. Wieder verschieben in den bunt markierten Bereichen die Augerprofile mit der Differenz von $h\nu$ im Vergleich zu den Spektren darüber. Der Augerprozess aus $\text{Eu } 5p$ ist wie in Abb. 5.12(d) nur schwer erkennbar und wird später weiterführend diskutiert. Hingegen ist die Emission aus $\text{Sr } 4p$ deutlich in Abb. 5.12(b) und (d) zu erkennen, aber verliert in Abb. 5.12(f) an Intensität. Dies wird durch Betrachtung der mittleren freien Weglänge erklärt, da mit zunehmenden E_{kin} bis ungefähr 20 eV Substratsignale unterdrückt werden [50]. Auch in Abb. 5.12(f) findet man eine Differenz zwischen $E_{kin, sum}^{max}$ und dem Beginn der Paaremission von $5,6 \text{ eV}$. Dies deutet darauf hin, dass keine Paaremission ausschließlich aus $\text{Eu } 4f$ -Zuständen und auch keine Paaremission aus einem 2DEG an der Oberfläche stattfindet. In den Messungen bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ wurden bei einer Einzelzählrate von 600 Elektronen/s im Mittel $1,3 \text{ Paare/s}$ bei einem Verhältnis von 2:1 echten zu zufälligen Paaren detektiert. Bei den $0,9 \text{ echten Paaren/s}$ können damit aus 2DEG-Zuständen maximal 10^{-4} Paare/s emittieren, um innerhalb des Fehlers nicht nachweisbar zu sein.

In diesem Abschnitt wurden die SPE- und DPE-Messungen für 6 ML ETO auf STO vorgestellt. Neben Emission aus dem für ETO charakteristischen Valenzband mit $\text{O } 2p$ und $\text{Eu } 4f$ findet man SPE aus flachen Rumpfniveaus. Darunter $\text{Sr } 4p$ -Zustände des Substrates und Emission aus $\text{Eu } 5p$ und $\text{O } 2s$. In DPE-Spektren kann man Augeremission durch Rekombination von Löchern dieser Rumpfzustände identifizieren. Jedoch werden keine Hinweise auf DPE aus dem 2DEG an der Oberfläche gefunden.

5.4 Korrelationseffekte in Perovskiten

In diesem Kapitel werden die Analysen an den drei Perovskiten STO, SRO und ETO vorgestellt. Zuerst werden Summenenergiespektren ausgewertet und durch einen Vergleich mit Einzelphotoemissionsspektren Eigenschaften der korrelierten Elektronenpaare abgeleitet. Dazu zählen effektive Potentiale U_{eff} , die im Rahmen der CS-Theorie in Abs. 4.3.1 vorgestellt werden. Damit können erstmals für Paaremission durch DPE- und Augerprozesse Werte für U_{eff} bestimmt werden, die unter anderem im Bezug auf die Zeitskalen dieser Prozesse und mögliche Abschirmung der resultierenden Doppellochendzustände diskutiert werden. Danach werden die jeweiligen Differenzenergiespektren diskutiert und zuletzt verschiedene achsenparallele Linienprofile aus den 2D-DPE-Daten extrahiert. Sie entsprechen O $2p$ -VV Augerspektren, die vor wenigen Jahren erstmalig von Fairchild *et al.* in Koinzidenzexperimenten aufgenommen wurden [18]. Außerdem werden Augerzerfälle von Sr $4p_{3/2}$, Sr $4p_{1/2}$ und Eu $5p$ zum ersten Mal präsentiert.

5.4.1 Betrachtungen der Summenenergie

5.4.1.1 Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in SrTiO₃(001)

Zur Analyse der DPE-Daten an STO wird analog zu den Betrachtungen in Abs. 4.3.1 im Rahmen der CS-Theorie eine Näherung der Zwei-Elektronen-Zustandsdichte $D^2(E_{kin,sum})$ aus Gl. (2.20) bestimmt. Aus dieser Näherung lässt sich unter Kenntnis von $h\nu$ und der Austrittsarbeit mit Gl. (4.4) $D^2(E_{B,sum})$ ermitteln. Genauso ergibt sich aus den Summenenergieprofilen der 2D-Spektren die Bindungsenergieabhängigkeit der DPE-Intensität echter Paare. Dazu werden für alle DPE-Messungen *in situ* jeweils mit beiden Detektoren SPE-Spektren aufgenommen. Die Datensätze unterliegen damit nicht nur vergleichbaren Abbildungsfunktionen, sondern besitzen die gleiche Fermikante. Für die in Abb. 5.5 und Abb. 5.6 vorgestellten Experimente an STO bei $h\nu = 25,2$ eV und $30,0$ eV sind die jeweiligen CDOS für „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand in Abb. 5.13(a) und (b) dargestellt. Im Vergleich mit echten Paaren aus Abb. 5.7 fällt ein ähnlicher funktionaler Zusammenhang auf. Insbesondere für $h\nu = 25,2$ eV findet man in Analogie zu den Summenenergiespektren drei farbig markierte Bereiche, in denen jeweils Emission im „no 2DEG“-Zustand überwiegt (rot) oder reduziert ist (blau). Oberhalb einer kinetischen Summenenergie von $E_{kin,sum} = 12,8$ eV verschwindet D^2 in beiden Fällen. Dieser Bereich ist daher weiß markiert. Als Resultat der Bandverbiegung von 210 meV in Abb. 5.3 findet man 400 meV Verschiebung der Anstiegsflanke von O $2p$ -O $2p$ Paaren der beiden Probenzustände. Außerdem zeigt sich die Emission von Paaren aus Sauerstofffehlstellen (V_O) zusammen mit O $2p$ Elektronen im blauen Bereich für $E_{kin,sum}$ zwischen $9,5$ eV und $12,8$ eV. Alle diese Ergebnisse findet man genauso in Abb. 5.7(a) wieder, jedoch um $1,2$ eV hin zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben. Im Vergleich dazu wird anhand von Abb. 5.13(b) deutlich, wieso eine Betrachtung der *in situ* gemessenen SPE-Spektren nötig ist. Grundsätzlich

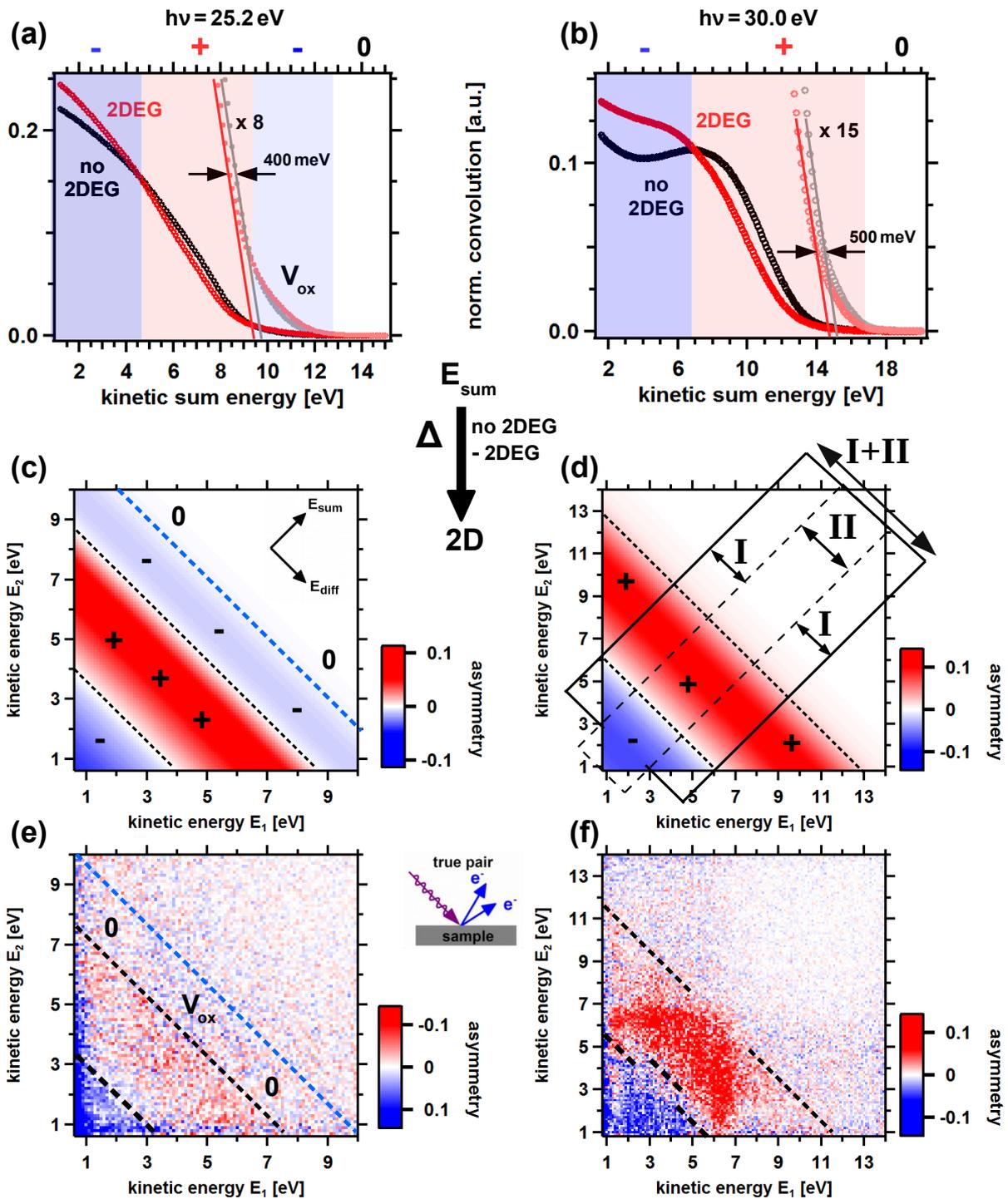


Abb. 5.13: (a,b) CDOS berechnet aus *in situ* SPE-Spektren jeweils normiert auf die gleiche Gesamtintensität im Messbereich wie in Abb. 5.7. (c) und (d) entsprechen jeweils den Differenzen der Spektren aus (a) und (b) projiziert als korrelierte Elektronenpaare in 2D. (e) und (f) sind im Vergleich dazu Differenzen aus den 2D-Spektren echter Paare aus Abb. 5.5 und Abb. 5.6 jeweils normiert auf gleiche Gesamtintensität. In (a,b) farblich markiert sind Bereiche dominanter Emission im „no 2DEG“- (rot) und „2DEG“-Zustand (blau). Gestrichelte Linien in (c-f) markieren Wechsel der Asymmetrie, farbige Bereiche entsprechen denen in (a) und (b). Profile in (d) veranschaulichen die im Weiteren durchgeführte Summenenergiebetrachtung für Teilbereiche des 2D-Spektrums.

findet man hier wieder ein ähnliches Kurvenverhalten wie bei der Betrachtung echter Paare in Abb. 5.7(b). Man bestimmt ungefähr die doppelte Verschiebung der Anstiegsflanke von $O\ 2p - O\ 2p$ von 500 meV im Vergleich mit der Bandverbiegung in Abb. 5.4 von 220 meV. Jedoch findet man nur zwei unterschiedlich farbig dargestellte Bereiche der Paaremission in Abb. 5.13(b) genauso wie in Abb. 5.7(b), weil hier Emission von $V_O - O\ 2p$ Paaren im „2DEG“-Zustand nicht überwiegt. Dies steht im Kontrast zu den Daten aus Abb. 5.7(a) und Abb. 5.13(a). Grund hierfür sind wahrscheinlich geringfügige Unterschiede beim Ätzen und Heizen des STO in der Vorpräparation einer Oberfläche, die zwischen „no 2DEG“ und „2DEG“ schaltbar ist. Zwar sind SPE-Daten bei geringen Photonenenergien lediglich als Näherung der DOS zu sehen, dennoch können durch parametrische Änderungen induzierte spektrale Veränderungen nur so genau beschrieben werden. Darüber hinaus wird anhand von Abb. A.1 gezeigt, dass die genutzten SPE-Spektren kaum mit dem Emissionswinkel variieren. Die Dispersion in SPE kann darum für die weiteren Analysen vernachlässigt werden.

Es wird nun angenommen, dass die in D^2 beschriebenen Paare schwach wechselwirken. Dann erwartet man nach den Ausführungen in Abs. 2.1.2, dass sie als Elektronenpaare emittiert werden können [23]. Unter der Annahme, dass unter Photoemission entstehende Paare die kinetische Summenenergie $E_{kin,sum}$ beliebig unter sich aufteilen können, also $E_{kin,1} + E_{kin,2} = E_{kin,sum}$ gilt, kann man ein 2D-Spektrum für die Konvolution ableiten. Diese Spektren werden jeweils für die CDOS in Abb. 5.13(a) und (b) gebildet. Sie werden außerdem auf den kinetischen Energiebereich, der in den 2D-Spektren Abb. 5.5 beziehungsweise Abb. 5.6 (c) und (f) zugänglich ist, normiert. Die Asymmetriebilder von „no 2DEG“ (N_1) und „2DEG“-Zustand (N_2) werden für jeden Datenpunkt über

$$asym = \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2 + \epsilon}, \quad (5.1)$$

berechnet. Mittels $\epsilon \ll 1$ wird dabei Rauschen im Bereich verschwindender Intensität unterdrückt. Für die Daten in Abb. 5.13 wurde $10^{-3} \leq \epsilon \leq 5 \cdot 10^{-2}$ verwendet. Für $h\nu = 25,2$ eV und 30,0 eV sind die jeweiligen Asymmetriebilder in Abb. 5.13(c) und (d) dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren den Schnittpunkt der jeweiligen CDOS. Diese sind hier Diagonalen, auf denen die Asymmetrie verschwindet. Wieder findet man für $h\nu = 25,2$ eV drei voneinander abgegrenzte farbig dargestellte Bereiche, die denen aus Abb. 5.13(a) entsprechen. Die Asymmetrie wird entsprechend Gl. (5.1) für die 2D-Spektren echter Paare in Abb. 5.5 (c) und (f) gebildet und ist in Abb. 5.13(e) gezeigt. Es sind auch hier mehrere farbig abgegrenzte Bereiche zu erkennen, die im Vergleich mit Abb. 5.13(c) um 1,2 eV hin zu niedrigeren kinetischen Energien verschoben sind. Während für geringere kinetische Energien die Asymmetrie negativ ist, ist analog zu Abb. 5.13(c) für mittlere Summenenergien ab 4 eV eine positive Asymmetrie zu finden. Im Energiebereich ab $E_{kin,sum} = 8,1$ eV, der für die Emission von $V_O - O\ 2p$ -Paaren charakteristisch ist, findet man für $E_{kin,1} \approx E_{kin,2}$ eine negative Asymmetrie. Für hohe Differenzenergien verschwindet diese jedoch. Dass eine Emission von $V_O - O\ 2p$ bei ähnlichen kinetischen Energien der Elektronen des Paares

stattfindet, wird im Rahmen der Differenzenergieanalyse in Abs. 5.4.2 diskutiert.

Führt man die gleiche Analyse gemäß Gl. (5.1) für die in Abb. 5.6 (c) und (f) gezeigten Daten für STO bei $h\nu = 30,0$ eV aus, erhält man die in Abb. 5.13(f) dargestellte Asymmetrie. Auch hier findet man die gleichen farbig markierten Bereiche wie in Abb. 5.13(d) mit einer Verschiebung entlang $E_{kin,sum}$. Für große E_{diff} wird eine Verschiebung von 1,2 eV bestimmt. Im Bereich der Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augeremission findet man hingegen zum einen eine höhere Asymmetrie als für hohe E_{diff} , wo Paaremission durch DPE dominiert. Zum anderen sind hier auch die diagonalen Bereiche, in denen die Asymmetrie verschwindet, lediglich um 0,6 eV im Vergleich zu Abb. 5.13(d) zu geringeren $E_{kin,sum}$ verschoben. Die Relevanz der Augerprozesse sowie deren energetische Position im 2D-Spektrum wird ausführlich in Abs. 5.4.3 besprochen.

5.4.1.1.1 DPE unter Beteiligung von V_O für kleine E_{diff} Im Folgenden werden für verschiedene Breiten von E_{diff} Summenenergiespektren ausgewertet und ihre Differenzen mit den Differenzen der CDOS verglichen. Solche E_{diff} -Schnitte sind schematisch in Abb. 5.13(d) gezeigt. Hierbei können sowohl Schnitte einer bestimmten Breite um $E_{diff} = 0$ eV (I+II oder II) betrachtet werden, als auch Ausschnitte aus dem Rand (I), um den Prozess der DPE getrennt von Paaremission mit Augerzerfällen zu analysieren. Zuerst werden die Spektren bei $h\nu = 25,2$ eV analysiert, bei denen die Augeremission lediglich am Rand des 2D-Spektrums bei $E_{kin,1} < 1,2$ eV oder $E_{kin,2} < 1,2$ eV stattfindet. Diese Bereiche besitzen in Abb. 5.13(e) hohe negative Asymmetrie und können bei Betrachtungen von Summenenergieschnitten geringer Breite vernachlässigt werden. Entsprechende Summenenergiespektren sind in Abb. 5.14(a) und (b) gezeigt. Es wurden hier solche Paare bei der Bildung des Mittelwertes berücksichtigt, deren einzelne kinetische Energien sich maximal um 1 eV unterscheiden, die Integrationsgrenzen im 2D-Spektrum sind also $E_{diff} = \pm 1$ eV. Die Vergleichbarkeit wird ermöglicht, indem die jeweiligen Datensätze auf eine Gesamtintensität von eins normiert werden. Die Untergrenze des Intervalls kinetischer Summenenergie $E_{kin,sum}$, das für die Normierung berücksichtigt wird, wurde mit $E_{kin,norm} = 1,3$ eV ($E_{B,norm} = 15,4$ eV) gewählt. Dies entspricht Paaren mit $E_{kin,sum}$ knapp oberhalb der niederenergetischen Abschneidekante. Diese Spektren sollen nun mit den entsprechenden CDOS aus SPE verglichen werden. Analog zu den Überlegungen aus Abs. 4.3.1 wird für die Bestimmung von $D^2(E_{B,sum})$ aus Gl. (2.20) die CDOS von zwei nicht wechselwirkenden Löchern berechnet [36, 37, 61]. Von M. Cini [37] konnte gezeigt werden, dass im Falle schwach wechselwirkender Elektronen die Zustandsdichte D^2 nicht nur verschiebt wie in Gl. (2.18). Mit zunehmender Stärke der Wechselwirkung U_{eff} verschiebt insbesondere das Gewicht der CDOS, während die Positionen der Kanten erhalten bleiben. Für eine Valenzbandbreite von $2W$ bildet sich bei $U_{eff} \geq W$ sogar ein abgespaltener atomar scharfer Zustand [37]. Im Folgenden werden nur Fälle diskutiert, in denen U_{eff} klein gegen die Breite des durch Sauerstoff dominierten Valenzbandes ist. Für diese U_{eff} wird die Verschiebung des Gewichtes mit einer Verschiebung der gesamten CDOS

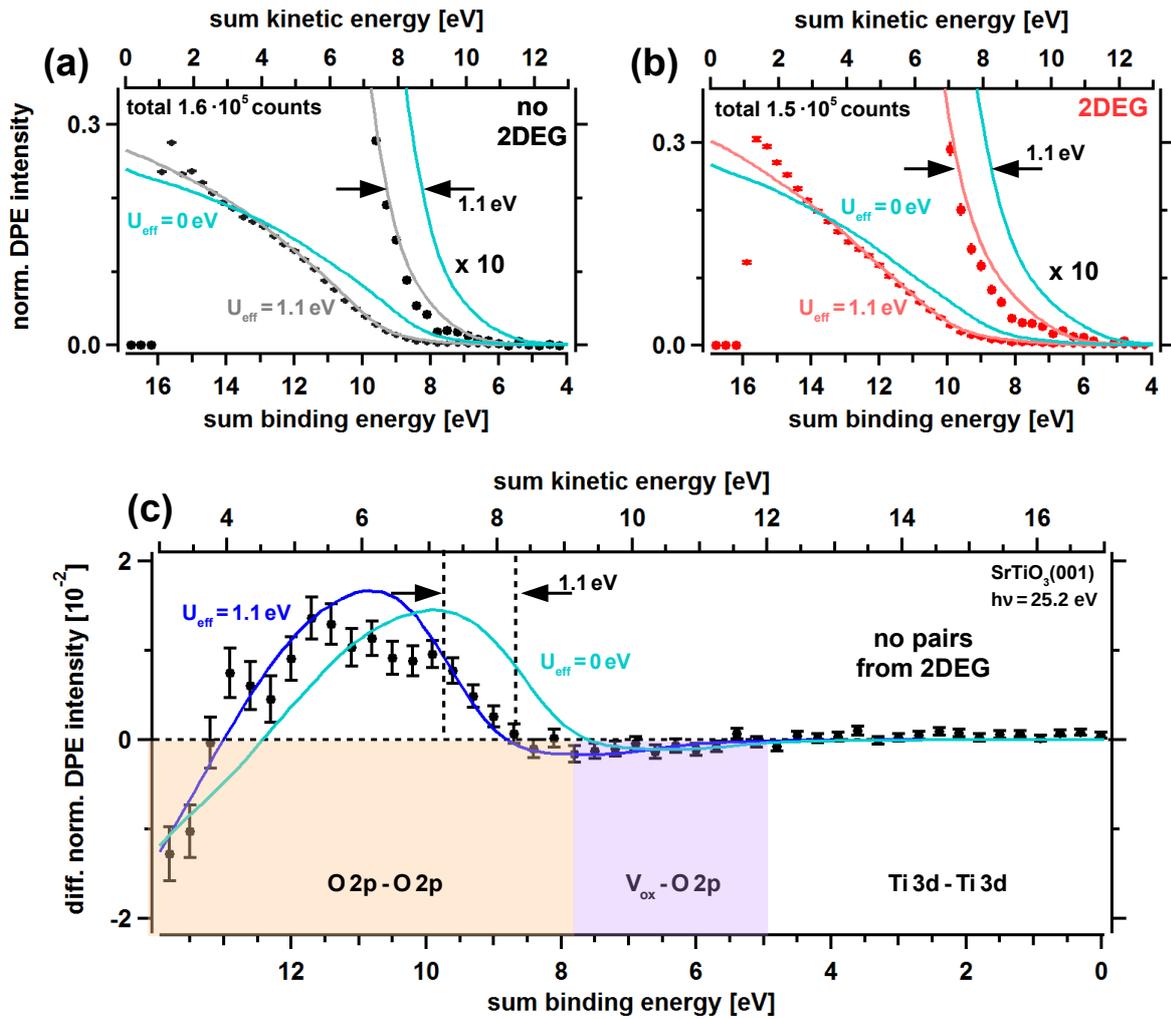


Abb. 5.14: Über einer Breite von $|E_{diff}| \leq 1\text{ eV}$ gemittelte Summenenergiespektren im Vergleich mit aus SPE-Daten berechneten CDOS für $\text{SrTiO}_3(001)$ im „no 2DEG“ - (a) und „2DEG“ - Zustand (b) jeweils aus den Daten in Abb. 5.5 gemessen bei $h\nu = 25,2\text{ eV}$. Alle Spektren sind normiert auf die Gesamtintensität und jeweils um einen Faktor zehn vergrößert dargestellt. In (c) sind jeweils die Differenzen der Daten aus (a) minus (b) gezeigt. Energiebereiche der dominanten Emission von $V_O - O 2p$ - beziehungsweise $O 2p - O 2p$ - Paaren sind farbig markiert. Die CDOS werden jeweils für eine Verschiebung von $U_{eff} = 0\text{ eV}$ und $U_{eff} = 1,1\text{ eV}$ berechnet und dargestellt.

approximiert. Mit Energieerhaltung lässt sich unter Kenntnis von $h\nu$ und den Austrittsarbeiten $D^2(E_{B,sum})$ zu $D^2(E_{kin,sum})$ transformieren und zusammen mit den Spektren in Abb. 5.14(a) und (b) darstellen (hellblau). Man findet jedoch keine gute Übereinstimmung zwischen den Summenenergiespektren und den CDOS mit $U_{eff} \approx 0\text{ eV}$, bei vergleichbarer Normierung der Gesamtintensität. Für $D^2(E_{B,sum} + U_{eff})$ mit $U_{eff} = 1,1\text{ eV}$ findet man hingegen sowohl in Abb. 5.14(a) (grau) als auch in Abb. 5.14(b) (hellrot) eine sehr gute Anpassung der CDOS an die Summenenergiespektren für $E_{kin,sum} \geq 3\text{ eV}$. Für kleinere $E_{kin,sum}$ unterschätzt die CDOS jedoch die Intensität im Spektrum der echten Paare. Grund hierfür ist die zunehmende Wahrscheinlichkeit für Sekundärprozesse, bei denen niederenergetische Paare wegen Streuung oder Mehrfachanregung zunehmen. Beide Pro-

zesse werden von der CDOS nicht adäquat beschrieben. Hinzu kommt die Emission von Paaren aus einem $Sr\ 4p_{3/2}$ -VV Augerprozess als zusätzlicher Kanal für $E_{kin,sum} \leq 3\text{ eV}$. Auf die genauen Zusammenhänge wird in Abs. 5.4.3 eingegangen. Die CDOS wird in diesem Fall von zwei Modellierungsparametern beeinflusst. Zum einen führt die Wahl der Normierungsgrenze $E_{B,norm}$ zu einer Stauchung oder Streckung von $D^2(E_{B,sum})$. Zum anderen verschiebt U_{eff} mit $D^2(E_{B,sum} + U_{eff})$ die CDOS entlang $E_{B,sum}$ und damit die bei der Normierung berücksichtigten Paare. Da die CDOS anders als in Abb. 4.3 keine markanten Peaks enthält, lässt sich daher für jedes $U_{eff} < W$ ein Normierungsbereich finden, sodass Summenenergiespektrum und CDOS in diesem Energieintervall übereinstimmen. Diese Unterbestimmtheit lässt sich lösen, indem man eine Anpassung sowohl für den „no 2DEG“-Zustand in Abb. 5.14(a) als auch für „2DEG“-Zustand in Abb. 5.14(b) gleichzeitig vornimmt. Die normierte CDOS $D_{norm}^2(E_{B,sum})$ wird definiert als:

$$D_{norm}^2(E_{B,sum}) = \frac{D^2(E_{B,sum} + U_{eff})}{\int_{\epsilon}^{\infty} D^2(E) dE}, \quad (5.2)$$

mit $\epsilon = E_{B,norm} - U_{eff}$. Es wird vorausgesetzt, dass durch den Heizschritt, der die beiden Probenzustände unterscheidet, lediglich perturbative Veränderungen der DOS entstehen. Da die Oberflächenordnung im LEED von den Heizschritten weitgehend unbeeinflusst ist, ist anzunehmen, dass die Gitterstruktur in der Nähe der Oberfläche erhalten bleibt. Da durch Erzeugung der Fehlstellen lokale Verzerrungen des Gitters entstehen können, ist eine Veränderung der Überlappintegrale von verschiedenen Ionenrümpfen denkbar, jedoch sollten O $2p$ -O $2p$ -Paare unbeeinflusst bleiben. Somit wird U_{eff} für die in DPE dominanten O $2p$ -O $2p$ -Paare im „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand als vergleichbar angenommen. Ich werde später anhand der Messungen bei $h\nu = 30\text{ eV}$ an einer anderen STO-Probe sowie in den nächsten Abschnitten zu SRO und ETO zeigen, dass diese Aussage für mehrere oxidische Perovskite gilt.

Man bildet nun für $E_{B,norm} = 15,4\text{ eV}$ jeweils die Differenzen zwischen „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand für die normierten Summenenergiespektren und für die CDOS mit $U_{eff} = 0\text{ eV}$ und $U_{eff} = 1,1\text{ eV}$. Die sich ergebenden Kurven sind in Abb. 5.14(c) dargestellt und die für die CDOS charakteristischen Wendepunkte eingezeichnet. Wie diese von $E_{B,norm}$ und U_{eff} abhängen, wird später diskutiert.

Man findet in Abb. 5.14(c) in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Asymmetriebetrachtung in Abb. 5.13(e) zwei Vorzeichenwechsel in der Differenz der Summenenergiespektren. Für $E_{B,sum} < 5\text{ eV}$ findet man keine Paaremission oberhalb des Rauschens. Dies entspricht bei den hier verwendeten Zählraten von 0.9 echten Paaren/s einer Intensität von weniger als $6 \cdot 10^{-4}$ Paaren/s. Insbesondere erwartet man Paare aus den 2DEG-Zuständen in diesem Energiebereich. Jedoch sind auch im Differenzbild keine Paare zu erkennen. Dafür findet man für $8,7\text{ eV} > E_{B,sum} > 5\text{ eV}$ eine geringe negative Differenz. Diese lässt sich auf Emission von V_O -O $2p$ -Paaren zurückführen, wie bereits anhand von Abb. 5.13(e) diskutiert wurde. Darauf folgend findet man mit zunehmender Emission von O $2p$ -O $2p$ -Paaren

eine überwiegende Emission im „no 2DEG“ - Zustand, gekennzeichnet durch eine positive Differenz. Zuletzt entsteht ein Vorzeichenwechsel bei $E_{B,sum} = 12,9\text{ eV}$ beziehungsweise $E_{kin,sum} = 4\text{ eV}$, analog zum Wechsel des Vorzeichens der Asymmetrie in Abb. 5.13(e). Der Verlauf wird dabei vollständig von der CDOS mit $U_{eff} = 1,1\text{ eV}$ wiedergegeben. Ein Skalierungsfaktor von 1,05 wurden für die CDOS in Abb. 5.14(c) angewendet, um die gefundene Differenz der Summenenergiespektren zu beschreiben. Der gleiche Skalierungsfaktor wurde für die einzelnen normierten CDOS in Abb. 5.14(a) und (b) angewendet, wodurch beide Summenenergiespektren optimiert modelliert werden. Sowohl Übergangsmatrixelemente $|M_{DPE}|$ als auch $|M_{SPE}|$ wurden zur Modellierung als eins angenommen, was die Emission gut charakterisiert. Da dieser Korrekturfaktor nahe eins ist und auf beide CDOS gleichzeitig angewendet die Summenenergiespektren beschreibt, wird er als Anpassungsparameter angenommen. Aus den zehnfach vergrößerten Spektren in Abb. 5.14(a) und (b) wird außerdem deutlich, dass zwar die in großen Teilen dominante Paaremission aus O $2p$ - O $2p$ sehr gut modelliert wird, jedoch gleichzeitig die Paaremission aus O $2p$ gemeinsam mit Defektzuständen V_O im „2DEG“ - Zustand überschätzt wird. Auch im „no 2DEG“ - Zustand findet man geringe DPE- Intensität oberhalb des O $2p$ - O $2p$ Anstiegs. Dies könnte durch Paaremission unter Beteiligung der aus Nb- Dotierung abgeleiteten Zustände entstehen [129]. Ein langsamer Abfall hin zu geringeren Paarbindungsenergien ist aber auch aus der CS- Theorie heraus erwartbar, da das Gewicht der CDOS mit U_{eff} verschiebt, aber nicht der Punkt minimaler $E_{B,sum}$ [37]. Die Existenz dieser Paare verdeutlicht den Vielteilchencharakter der elektronischen Zustände im Valenzband, da sie den Charakter der adjazenten Ti- Orbitale besitzen [130]. Um die Bandlücke von STO von 3,2 eV mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen zu können, müssen die V_O im Rahmen eines Vielteilchenansatzes berücksichtigt werden. Lin. *et al.* erhalten so sowohl den Donatorcharakter und die DOS der V_O - Zustände, als auch eine Bandlücke von 3,2 eV im Rahmen einer generalisierten Gradienten - Approximation (GGA) mit Korrelationskorrektur $U = 2\text{ eV}$ [77]. Später wurde ähnliches auch mittels dynamischer Molekularfeldtheorie (DMFT) gefunden, wobei die Rolle der Fehlstellen des Valenzbandes in der elektronischen Abschirmung betont wurde [78]. So liefern Berechnungen unter Berücksichtigung des Valenzbandes und dessen Abschirmung eine lokale Korrelation von Ti t_{2g} - V_O von $U \approx 2,1\text{ eV}$ an den Fehlstellen und von 3,5 eV am Ti- Rumpf. Es wird außerdem darauf hingewiesen, welche Rolle die elektronische Abschirmung in der Bestimmung der Coulombpotentiale spielt. Unter Vernachlässigung der Abschirmung durch das Vielteilchensystem können berechnete Potentiale um mehrere Größenordnungen erhöht sein [78]. Ein experimenteller Befund ist daher für die Modellierung von großem Interesse. Außerdem hängt U durch die mögliche Abschirmung neben der Dotierung auch von den Ladungsträgern in Oberflächenzuständen ab. Es ist damit im Substrat anders als an der Oberfläche [79]. Für STO- Oberflächen unter Vernachlässigung von Dotierung und Fehlstellen ergibt sich aus Berechnungen für O $2p$ $U = 4,8\text{ eV}$ und für Ti $3d$ 3,6 eV, während im Substrat jeweils 4,4 eV und 4,3 eV berechnet wurden [79]. Diese Modellierungen basieren jedoch auf unterschiedlichen Approximationen

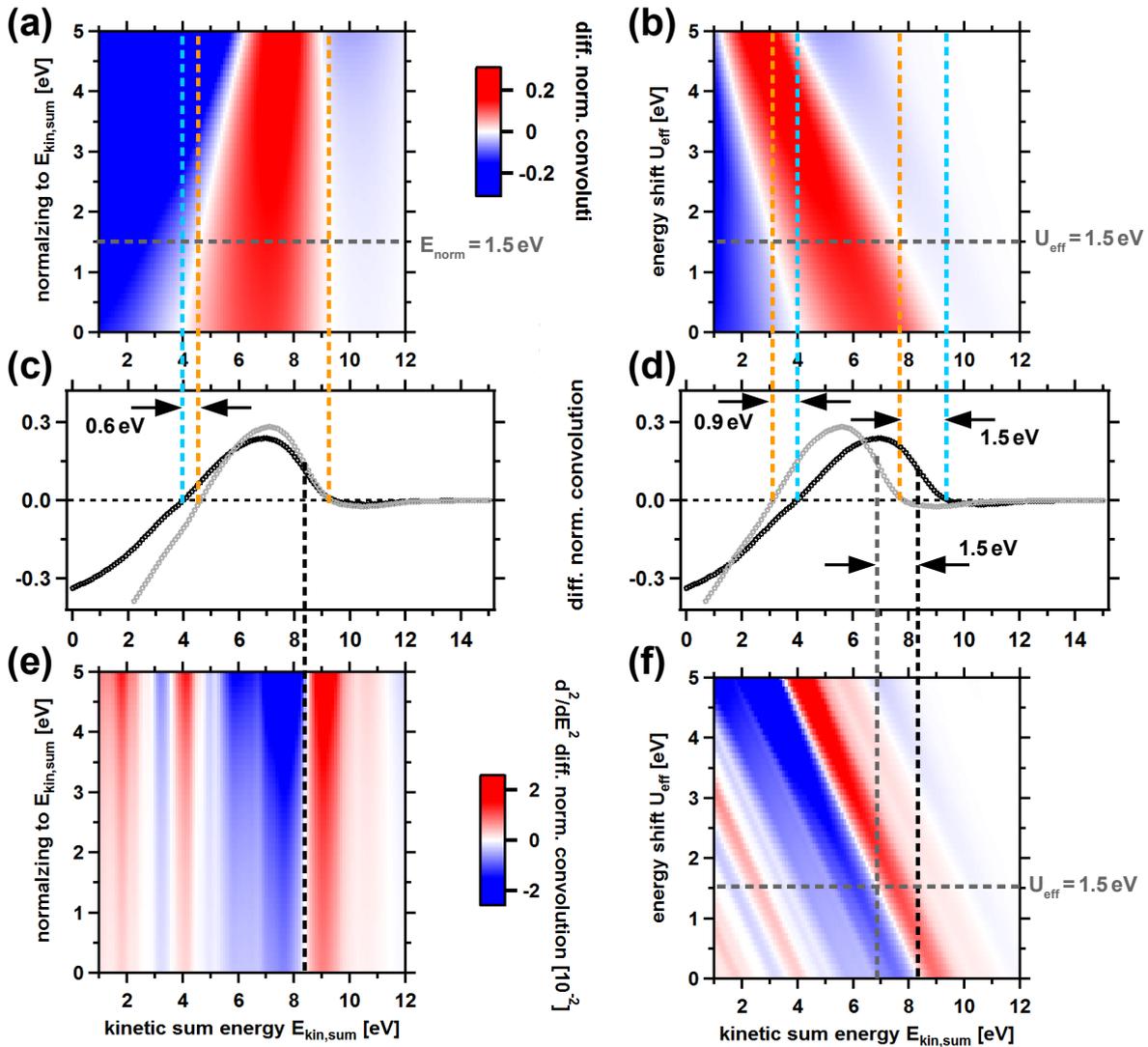


Abb. 5.15: Differenzen der aus SPE berechneten und nach Gl. (5.2) normierten CDOS von $\text{SrTiO}_3(001)$ des „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand gemessen bei $h\nu = 25,2$ eV. Für Variation von $E_{kin,norm}$ (links) und U_{eff} (rechts) über 5 eV sind in (a) und (b) die Differenzen der Konvolutionen aufgetragen und jeweils für 0 eV (schwarz) und 1,5 eV (grau) in (c) und (d) in 1D verglichen. (e) und (f) zeigen die zweite Ableitung der Daten aus (a) und (b).

und numerischen Methoden. Von Nawa *et al.* wurde in diesem Zusammenhang gezeigt, dass die theoretisch bestimmten Parameter U stark variieren können [15]. Sie hängen substantiell von der Wahl der Methode ab und variieren selbst innerhalb einer Methode stark in Abhängigkeit der Wahl anderer intrinsischer Parameter bei gleichzeitig nur geringfügiger Variation der DOS [15].

5.4.1.1.2 Relevanz der Normierungsbedingungen Inwiefern das in Abb. 5.14 ermittelte U_{eff} von den Normierungsgrenzen abhängt, wird anhand von Abb. 5.15 diskutiert. Grundsätzlich wird die Untergrenze des Normierungsintegrals in Gl. (5.2) durch zwei Parameter bestimmt. Zum einen $E_{B,norm}$ beziehungsweise analog $E_{kin,norm}$, das durch die

Breite des Summenenergiespektrums in DPE gegeben ist. Zum anderen U_{eff} selbst, da für steigende Energie der Elektronenwechselwirkung Paare der CDOS bei fester Photonenergie nicht zur Emission angeregt werden können. In Abb. 5.15 sind die aus SPE über Gl. (5.2) berechneten Differenzen der CDOS für STO bei $h\nu = 25,2$ eV unter Variation von $E_{kin,norm}$ beziehungsweise U_{eff} gezeigt, während der jeweils andere Parameter null ist. In Abb. 5.15(a) und (b) sind die für diese Messung charakteristischen Nullstellen N_1 und N_2 der Differenzen gezeigt. In (a) und (c) ist gezeigt, dass unter Variation von $E_{kin,norm}$ um 1,5 eV die Nullstelle bei kleinen $E_{kin,sum}$ um 0,6 eV zu geringeren Energien verschiebt, also $\Delta E_{kin,sum}^{N1}(E_{kin,norm}) = 0,4 \cdot E_{kin,norm}$. Dagegen verschiebt die Nullstelle bei hohen $E_{kin,sum}$ mit $\Delta E_{kin,sum}^{N2}(E_{kin,norm}) = -0,04 \cdot E_{kin,norm}$ nur wenig. In Abb. 5.15(c) sind die Differenzen der Konvolutionen für zwei ausgewählte $E_{kin,norm}$ gezeigt. Dass sogar die gesamte hochenergetische Flanke unter Variation von $E_{kin,norm}$ nicht stark verschiebt, ist dort zu erkennen und in Abb. 5.15(e) verdeutlicht. Hier sind in 2D die zweiten Ableitungen aus Abb. 5.15(a) gezeigt. Die Nullstellen der zweiten Ableitungen entsprechen den Wendepunkten der Differenzen der Konvolutionen. Insbesondere der Wendepunkt bei 8,3 eV mit $\Delta E_{kin,sum}^W(E_{kin,norm}) = -0,02 \cdot E_{kin,norm}$ verschiebt fast nicht. Dieser Punkt ist für die Differenzen der CDOS charakteristisch und praktisch unabhängig von $E_{kin,norm}$. Sogar die ganze hochenergetische Flanke verschiebt nur wenig mit der Wahl der Normierungsgrenzen. Im Gegensatz dazu ist in Abb. 5.15(b) und (f) zu sehen, dass die Nullstellen und der Wendepunkt linear mit $\Delta E_{kin,sum}^{N1}(U_{eff}) = -0,6 \cdot U_{eff}$ und $\Delta E_{kin,sum}^{N2}(U_{eff}) = \Delta E_{kin,sum}^W(U_{eff}) = -U_{eff}$ verschoben. Es werden die Differenzen der Konvolutionen in Abb. 5.15(d) mit wachsendem U_{eff} zu niedrigen kinetischen Energien verschoben. Man findet also für die in Abb. 5.14(c) und im Folgenden diskutierten Differenzen der Summenenergiespektren eine eindeutige Beschreibung durch die CDOS mit U_{eff} .

5.4.1.1.3 Modellierung ohne V_O für große E_{diff} Eine ähnliche Betrachtung wie für Abb. 5.14 lässt sich abgewandelt auch für breitere Ausschnitte aus dem 2D-Spektrum durchführen. Wie bereits in Abb. 5.13(e) eingeführt, findet für große E_{diff} eine vergleichsweise geringe Paaremission unter Beteiligung von V_O statt. In Abs. 5.4.2 wird die Differenzenergieabhängigkeit der Paaremission mit und ohne V_O vertieft diskutiert. Für kleine E_{diff} erkennt man deutliche Unterschiede in den Spektren, während für große E_{diff} ein ähnliches Emissionsprofil aufgenommen wird. In Abb. 5.16(a) und (b) sind die Summenenergiespektren für eine Schnittbreite von $|E_{diff}| \leq 5$ eV dargestellt. Die zum Vergleich gezeigten CDOS sind analog zu vorher mittels Gl. (2.20) aus SPE-Spektren berechnet. Jedoch wurden zur Simulation der verschwindenden Paaremission unter Beteiligung von V_O die Zustände innerhalb der Bandlücke für die Paarbildung vernachlässigt. Die resultierenden normierten CDOS sind in Abb. 5.16(a) und (b) mit $U_{eff} = 0$ eV und 1,2 eV präsentiert. Wieder sind für $U_{eff} = 0$ eV die erhaltenen Summenenergiespektren schlecht beschrieben, während bei $U_{eff} = 1,2$ eV eine sehr gute Übereinstimmung für $E_{kin,sum} \geq 4,5$ eV vorliegt. Die Veränderung des Energieintervalls der genauen Beschreibung für kleine $E_{kin,sum}$ im Vergleich zu Abb. 5.14 ist dabei durch die Intensität im Randbereich des 2D-Spektrum zu

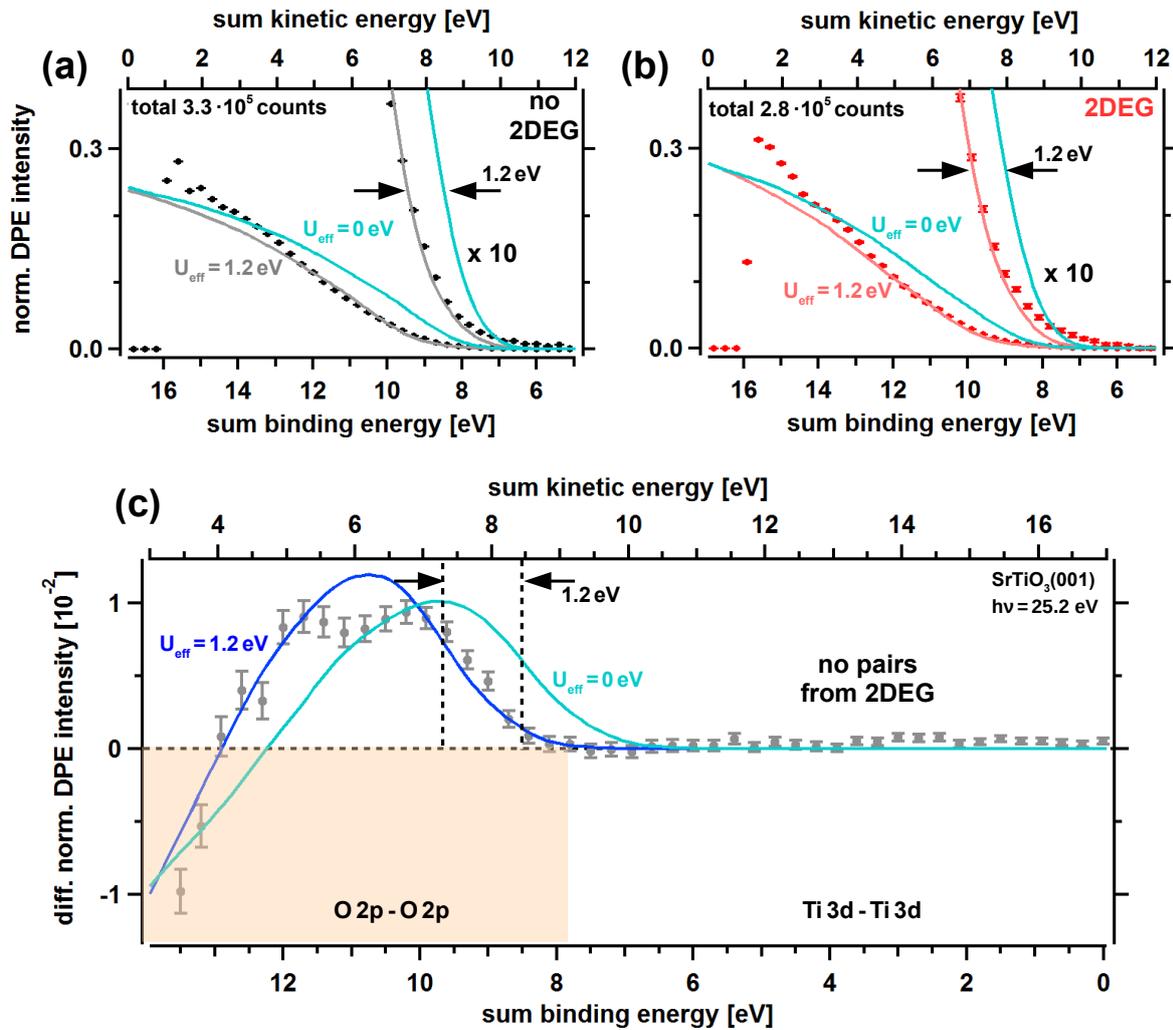


Abb. 5.16: Über Breiten von $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ gemittelte Summenenergiespektren wie in Abb. 5.14. Alle Spektren sind auf die Gesamtintensität normiert mit $E_{kin,norm} = 1,3 \text{ eV}$. Energiebereich der dominanten Emission von O 2p - O 2p - Paaren ist farbig markiert. CDOS sind jeweils ohne Bandlückenzustände und für eine Verschiebung von $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ und $U_{eff} = 1,2 \text{ eV}$ berechnet und mit einem Faktor 0,8 skaliert dargestellt.

erklären. Ist eine der beiden kinetischen Energien des Elektronenpaares klein, besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass solche Elektronen durch Streuung an Defekten oder Mehrfachanregung entstanden sind. Diese beschreibt die CDOS jedoch nicht. Betrachtet man wieder die Differenzen der CDOS und der Summenenergiespektren in Abb. 5.16(c), wird deutlich, dass die normierte CDOS mit $U_{eff} = 1,2 \text{ eV}$ die DPE-Daten besser beschreibt. Während die unverschobene CDOS einen Wendepunkt bei $E_{kin,sum} = 8,4 \text{ eV}$ mit großer Ähnlichkeit zu Abb. 5.15 besitzt, ist die Differenz der Summenenergiespektren um $1,2 \text{ eV}$ zu höheren Paarbindungsenergien verschoben. Es entsteht lediglich ein Nulldurchgang der Differenzen bei $E_{kin,sum} = 4,1 \text{ eV}$, der ebenfalls gut von der CDOS mit $U_{eff} = 1,2 \text{ eV}$ beschrieben wird. Dies legt nahe, dass in den Differenzbildern Sekundärprozesse in Paarremission vernachlässigt werden können, da sie für beide Probenzustände vergleichbare Beiträge besitzen. Für hohe kinetische Summenenergien ist wieder keine Emission aus 2DEG-Zuständen nahe E_F und kaum Intensität aus V_O -O 2p-Paaren in Abb. 5.16(c) zu

erkennen. In Abb. 5.16(a) und (b) zeigt sich jedoch, dass für $E_{kin,sum} > 8 \text{ eV}$ die CDOS ohne Bandlückenzustände die tatsächliche DPE-Intensität unterschätzt. Grund hierfür ist, dass V_O induzierte Paare und solche, die durch Nb-Dotierung entstehen, bei der Integration über einen breiten E_{diff} -Schnitt nicht vollständig vernachlässigt werden können [129]. Auch stellt die um U_{eff} verschobene CDOS nur eine Näherung der CS-Theorie dar [37]. Die Bestimmung einer solchen korrelationsinduzierten Verschiebung gelang bislang lediglich für Augerprozesse an dünnen C_{60} -Schichten in großer Ähnlichkeit zu einem molekularen System mit $U_{eff} = 1,6 \text{ eV}$ direkt aus einem XPS-Spektrum [38]. Hier machte man sich zu Nutze, dass molekulare Orbitale energetisch gut voneinander abgegrenzt sind und deshalb auch in Paaremission charakteristische Summenenergiespektren zeigen. Diese Ergebnisse konnten von F.U. Hillebrecht *et al.* in DPE qualitativ bestätigt werden [35]. Mit dem hier besprochenen Experiment konnte U_{eff} an C_{60} sogar erstmals mit direkter DPE aus dem Valenzband orbitalaufgelöst ausgewertet werden [92]. In diesem Rahmen wurde U_{eff} um $1,0 \text{ eV}$ gefunden. Diese Unterschiede zwischen Paaremission aus Augerprozessen und DPE deutet dabei auf intrinsisch unterschiedliche Zeitskalen der Prozesse hin, aber auch die verbesserte Energieauflösung des hier verwendeten Aufbaus spielt eine Rolle. Augerelektronenemission kann bei geringem Bindungsenergieunterschied der beteiligten Zustände als sequentieller Prozess stattfinden, aber für große Bindungsenergieunterschiede ist der Prozess genauso wie DPE praktisch instantan [44]. Die beiden emittierten Elektronen sind im sequenziellen Prozess nicht korreliert, weshalb die Paarenergie hier keine Erhaltungsgröße ist. Als Konsequenz findet man in 2D-Spektren wie Abb. 5.6(e) und (f) achsenparallele Intensitätsprofile. Im starken Kontrast dazu findet man DPE-Paare aus einem bestimmten Zustand entlang von Diagonalen wie in Abb. 5.13(d) verteilt. Dies wird verdeutlicht, indem nun Summenenergiespektren von STO gemessen bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ vorgestellt werden, bei denen neben DPE auch Paaremission als Folge von Augerprozessen stattfindet.

5.4.1.1.4 DPE und Augeremission in Superposition In Abb. 5.17(a) und (b) sind Summenenergiespektren für die 2D-Spektren im „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand aus Abb. 5.6(e) und (f) gezeigt. Wieder erkennt man für den „no 2DEG“-Zustand, dass eine CDOS mit $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ in zehnfacher Vergrößerung den Anstieg, der mit $O\ 2p-O\ 2p$ Emission assoziiert ist, nicht gut beschreiben kann. Berechnet man jedoch für $U_{eff} = 0,6 \text{ eV}$ eine wie das Summenenergiespektrum normierte CDOS, so findet man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten über einen großen Bereich von $E_{kin,sum}$ genauso wie in Abb. 5.14. Anders als in Abb. 5.14 wird hier aber für sehr niedrige $E_{kin,sum}$ die Anzahl der echten Paare überschätzt. Dies liegt in der Bildung der CDOS aus SPE-Spektren begründet. Die experimentellen SPE-Daten enthalten ähnlich den DPE-Spektren einen mit abnehmender kinetischer Energie wachsenden Untergrund durch Sekundärprozesse. Dieser spielt mit zunehmender Breite des berücksichtigten SPE-Spektrums eine größere Rolle. So unterschätzt die CDOS in Messungen mit $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ die echten Paare für kleine $E_{kin,sum}$, wie in Abb. 4.4(a), Abb. 5.14 für STO und später für SRO zu sehen. Jedoch bei

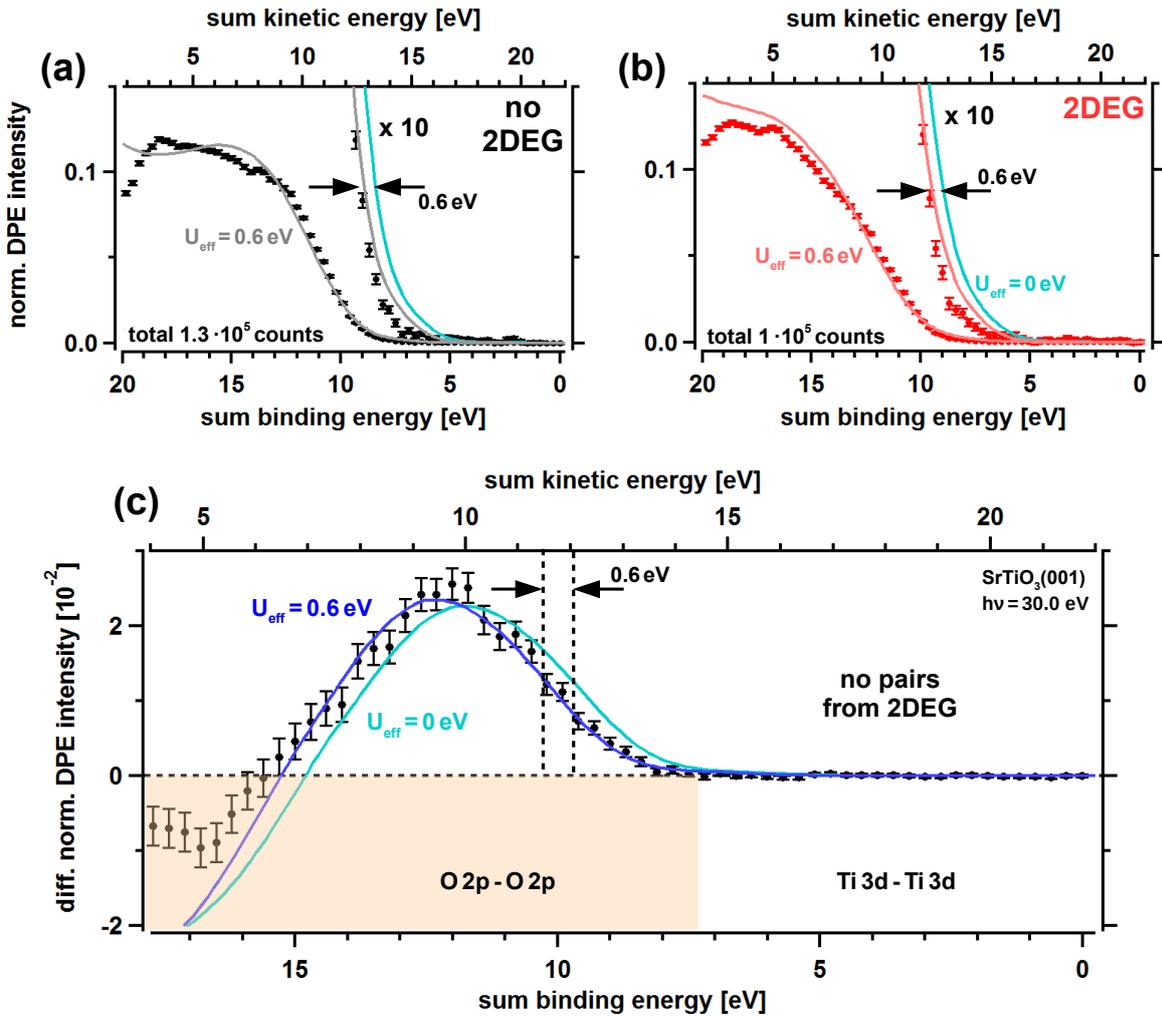


Abb. 5.17: Über $|E_{diff}| \leq 1$ eV gemittelte Paarspektren mit Beitrag durch Augeremission im Vergleich mit aus SPE-Daten berechneten Konvolutionen für SrTiO₃(001) im „no 2DEG“- (a) und „2DEG“- Zustand (b), jeweils aus den Daten in Abb. 5.6 gemessen bei $h\nu = 30,0$ eV. Normierte CDOS sind jeweils für $U_{eff} = 0$ eV und 0,6 eV berechnet und ohne weitere Skalierung dargestellt. Alle Spektren sind auf die Gesamtintensität oberhalb von $E_{kin,norm} = 1,6$ eV normiert und jeweils um einen Faktor zehn vergrößert dargestellt, die CDOS mit $U_{eff} = 0$ eV in (a) und (b) nur zehnfach vergrößert. In (c) sind jeweils die Differenzen der Daten aus (a) und (b) gezeigt.

$h\nu = 30,0$ eV werden dort echte Paare tendenziell überschätzt. Man findet eine ähnlich gute Beschreibung der echten Paare auch für die Probe im „2DEG“- Zustand in Abb. 5.17(b). Hier werden Paare für sinkende $E_{kin,sum}$ ebenfalls überschätzt. In beiden Probenzuständen werden, ähnlich wie in Abb. 5.14(a) und (b), Paare mit $E_{B,sum} \leq 9$ eV am Beginn der Anstiegsflanke überschätzt.

Betrachtet man wieder die Differenzen der Daten und Kurven aus Abb. 5.17(a) und (b) in Abb. 5.17(c), ist deutlich eine Verschiebung der Differenzen der Summenenergiespektren im Vergleich mit der CDOS mit $U_{eff} = 0$ eV zu erkennen. Man findet aber eine sehr gute Übereinstimmung insbesondere im Bereich des Wendepunkts der CDOS mit $U_{eff} = 0,6$ eV bei $E_{kin,sum} = 11,5$ eV. Wieder findet man in den Differenzbildern keine Paare

aus Ti-Zuständen, die mit dem 2DEG assoziiert sind. Auch erkennt man keine negative Differenz für hohe $E_{kin,sum}$ durch Paare aus $V_O - O 2p$. Diese sind trotzdem vorhanden, was in der Breite des ersten Anstiegs von $O 2p - O 2p$ bei $E_{kin,sum} = 13,2 \text{ eV}$ ($E_{B,sum} = 8,5 \text{ eV}$) in Abb. 5.17(b) zu erkennen ist. Dem gegenüber geht die entsprechende wegen der Bandverbiegung um 500 meV verschobene $O 2p - O 2p$ -Kante in Abb. 5.17(a) steiler gegen null. Man findet also für die Paaremission, die aus einem Augerprozess resultiert eine Beschreibung mittels der CDOS genauso wie für aus DPE entstandene Paare. Dies liegt anschaulich daran, dass die Photoelektronen Informationen über den Endzustand der Probe tragen [36, 110]. Dieser ist in beiden Fällen vergleichbar. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund findet man in der charakteristischen Zeit für einen solchen Augerprozess. Für Messungen an Krypton wurde nach Anregung sowohl mit Röntgenstrahlung als auch harter UV-Strahlung eine Relaxationszeit von 8 fs gemessen [64, 65]. Jedoch wurde auch gezeigt, dass Augerzerfälle höherer Ordnung mit sinkenden kinetischen Energien mit Zeitverzögerungen von bis zu 74 fs zum primären Photoemissionsprozess stattfinden können [65]. Darüber hinaus handelt es sich bei den hier betrachteten Perovskiten um ionische Kristallgitter. In einer theoretischen Arbeit wurde von Cederbaum *et al.* 1997 ein intermolekularer Relaxationskanal für angeregte elektronische Systeme vorgeschlagen [66]. Dieser Prozess wurde als Intermolekularer Coulomb-Zerfall (ICD) in Gasphasenexperimenten bekannt und wurde in der Spektroskopie an Gruppen von Edelgasatomen und Molekülen beobachtet [67–70]. Dabei wird durch Anregung eines Rumpfelektrons ein geladenes und angeregtes Atom oder Molekül in einer Gruppe erzeugt. In Ähnlichkeit zu einem Augerzerfall kann auch hier ein Elektron einer äußeren Schale nicht radiativ rekombinieren, ein Augerelektron wird jedoch von einem adjazenten Atom oder Molekül emittiert. Mittels eines weiteren zeitverzögerten Pulses, kann die Population dieser Zustände, bei denen die beiden Löcher an verschiedenen adjazenten Atomen sind, abgefragt werden. Für Experimente an Ne_2 ergeben sich Zeitkonstanten von 150 fs [67], für Ar_2 sogar bis zu 500 fs [68]. Fukuzawa *et al.* konnten für Anregung von CH_2I_2 sogar zwei Rekombinationskanäle identifizieren, einen Augerzerfall mit einer Zeitkonstante von 20 fs und ICD mit 100 fs [69]. Für Van-der-Waals gebundene Atome kann ICD zum Teil hohe Rekombinationszeiten zeigen, die auch von der Anzahl an adjazenten Atomen und damit von der Anzahl möglicher Rekombinationskanäle abhängen [70]. Für die hier betrachteten Übergänge in ionischen Kristallen liegen keine direkten Vergleichsmessungen vor. Jedoch kann für einen sequenziellen Augerprozess, je nach Zeitkonstante, das Vielteilchensystem nach Emission des Rumpfelektrons relaxieren, was zu einer Veränderung des abschirmenden Coulombpotentials führt. Eine Verringerung der gemessenen U_{eff} wäre als Konsequenz für Sr $4p$ -VV zu erwarten. Im Vergleich hierzu findet man bei Metallen in Kap. 4 ein ähnliches Verhalten. Es können DPE induzierte Paare mit $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ modelliert werden. Die freien Ladungsträger an E_F können die beiden entstehenden Löcher abschirmen, sodass die effektive Wechselwirkung zwischen ihnen verschwindet [30].

Energieverschiebungen wurden ebenfalls im Zusammenhang mit resonanter Augerspektros-

kopie durch Ladungstransfer zwischen Adsorbatzuständen und Substrat gezeigt [148–150]. Hierbei wird ein gebundener Adsorbatzustand durch die Anregung eines Rumpfniveaus populiert. Ein aufgenommenes Augerspektrum erfährt dann, je nachdem ob dieser Zustand zum Zeitpunkt der Augeremission noch populiert ist, eine Verschiebung. Ein solches Elektron wird als „Beobachter“ (engl. *spectator*) des Augerprozesses bezeichnet, die resultierende Energieverschiebung als „Beobachter“ - Verschiebung. Im Gegensatz zu den hier gefundenen Energieverschiebungen führt die „Beobachter“ - Verschiebung jedoch zu höheren Paarbindungsenergien, während für Sr $4p$ -VV die Paarbindungsenergie verringert gemessen wird.

Anhand Abb. 5.13 wurde gezeigt, dass Augeremission unter Beteiligung von Sr $4p$ insbesondere für kleine E_{diff} andere U_{eff} zeigt. Das Emissionsprofil wird vertieft in Abs. 5.4.2.1 diskutiert. Aus den Ergebnissen anhand von Abb. 5.17 im Vergleich mit den Messungen bei $h\nu = 25,2$ eV ergibt sich die Frage, wie sich die Summenenergiespektren der Messung bei $h\nu = 30,0$ eV für wachsende E_{diff} verhalten. Dazu sind in Abb. 5.18(a) und (b) die jeweiligen Summenenergiespektren bei Mittelung über eine Breite von E_{diff} von -4 eV bis 4 eV dargestellt. In diesem Bereich sind die Daten aus Abb. 5.17 ebenfalls enthalten. Jedoch wird für große Differenzenergie über einen größeren Anteil von Paaren aus DPE gemittelt. Man erhält wieder eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Paaren und der berechneten CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV für $E_{kin,sum} \geq 6$ eV. Die CDOS ohne korrelationsinduzierte Verschiebung beschreibt dagegen den Verlauf der Summenenergiespektren nicht. Man findet auch für die verschobenen CDOS eine sehr gute Übereinstimmung für Paare aus Defektzuständen und O $2p$, anders als für die Messungen mit $h\nu = 25,2$ eV. Dies zeigt, dass bei der Verwendung von SPE-Daten zur Beschreibung von DPE zwar energetische Verschiebungen optimiert analysiert werden können, jedoch Intensitätsunterschiede besser durch Vergleich mit einer berechneten DOS bewertet werden können. Grund hierfür ist, dass für geringe Anregungsenergien die Intensität der Emission aus verschiedenen Valenz- und Rumpfzuständen unter anderem stark von Endzustand abhängen kann, wie anhand Abb. 5.11(c) am Beispiel der Eu $4f$ Zustände gezeigt wird. Hingegen beschreiben ebene Wellen für hohen Energien, wie bei XPS, den Endzustand gut. Jedoch sind hier die kinetischen Energien der Elektronen stark unterschiedlich von denen aus direkter DPE, was eine gleichzeitige gute Energieauflösung beziehungsweise die Vergleichbarkeit der Spektren erschwert. Deswegen ist zur Bewertung der gefundenen Ergebnisse für U_{eff} immer die Verwendung verschiedener Anregungsenergien obligatorisch. Betrachtet man die Differenzbilder in Abb. 5.18(c), ergibt sich, dass die CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV die Intensitätsverhältnisse zwischen „no 2DEG“ - und „2DEG“ - Zustand sehr gut modelliert. Da die Mittelwertbildung in Form von Summenenergiespektren aber auch Paare einschließt, die durch Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Prozesse entstehen, wird unter Abb. 5.18(d) ein Schnitt betrachtet, der die gleiche Breite hat wie die Schnitte oben, jedoch sind Paare mit $E_{diff} \leq 1$ eV ausgenommen. Dieser Ausschnitt ist schematisch in Abb. 5.13(d) beschrieben. Die direkte Paaremission aus dem STO Valenzband durch DPE wird durch eine CDOS

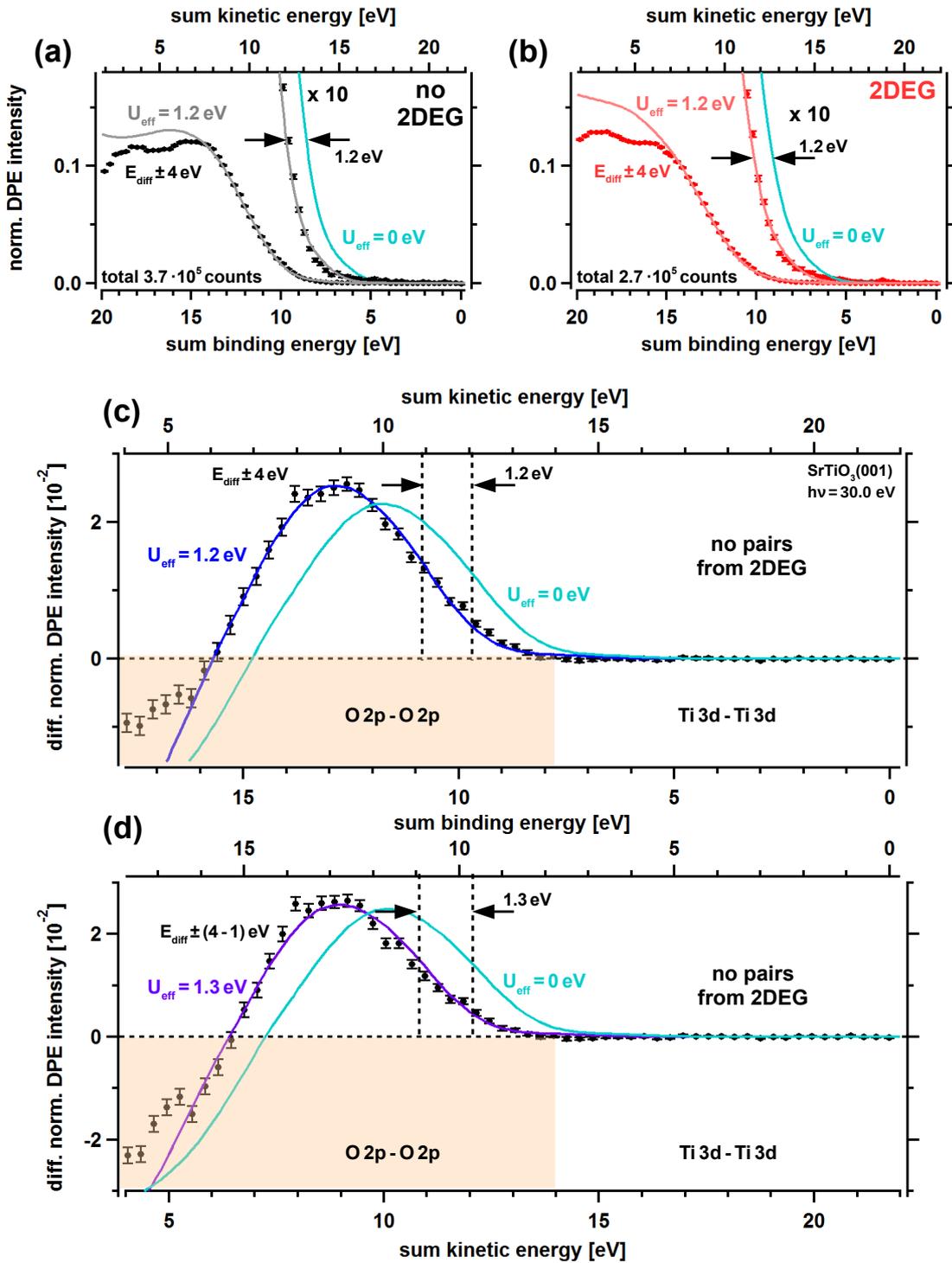


Abb. 5.18: (a,b) Über $|E_{diff}| \leq 4$ eV gemittelte Paarspektren wie in Abb. 5.17. Normierte CDOS sind jeweils für $U_{eff} = 0$ eV und 1,2 eV berechnet und mit Skalierungsfaktor 1,05 dargestellt. In (d) ist vergleichend die Differenzen der Paarspektren gemittelt über $1 \text{ eV} \leq |E_{diff}| \leq 4$ eV analog zur Skizze in Abb. 5.13(d) dargestellt. Normierte CDOS für $U_{eff} = 0$ eV und 1,3 eV skaliert mit 1,03.

mit $U_{eff} = 1,3$ eV beschrieben. Im 2D-Spektrum in Abb. 5.6 werden jedoch neben Auger-Elektronen aus primärer Anregung von Sr 4p auch solche aus O 2s gefunden. Letztere entstehen mit $h\nu = 30,0$ eV bei Emission eines primären Rumpfelektrons mit $E_{kin} = 3,1$ eV. Auch diese sind in den in Abb. 5.18 gezeigten Schnitten enthalten, aber sie tragen bei

$E_{diff} = 4\text{ eV}$ erst für $E_{kin,sum} \leq 10\text{ eV}$ in den Spektren bei. Jedoch findet man trotz diesen Beitrages für $U_{eff} = 1,3\text{ eV}$ eine sehr gute Anpassung der CDOS an die DPE-Daten. Ein breiterer Ausschnitt in Abb. A.7 zeigt, dass auch für höhere $E_{kin,sum}$ die Beschreibung mit $U_{eff} = 1,3\text{ eV}$ korrekt bleibt.

Für O $2s$ -VV Augeremission und DPE ist damit im Kontrast zu Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Paaren in Übereinstimmung mit den Messungen bei $h\nu = 25,2\text{ eV}$ eine korrelationsinduzierte Verschiebung von $1,3\text{ eV}$ gefunden. Die Diskrepanz lässt sich qualitativ durch den ionischen Charakter der Bindung in den SrO-Lagen des STO-Kristalls erklären. Das Valenzband von STO besitzt wegen der hohen Elektronegativität von Sauerstoff hauptsächlich dessen Charakter und weniger den von Titan. Dagegen zeigt das Valenzband nur einen sehr geringen Anteil an Sr $4d$ in der Bindung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Sr-Rumpf ist also klein. Ein Augerzerfall zur Neutralisierung eines Lochs in Sr könnte deswegen länger dauern als die sequenzielle Neutralisation eines Lochs in O $2s$ durch das Valenzband. Sie würden so beide als achsenparalleles Linienprofil in den 2D-Spektren erscheinen. Jedoch wären unterschiedliche U_{eff} in der Modellierung zu erwarten, da das Vielteilchensystem das Rumpfloch in Sr $4p$ dynamisch abschirmen kann. Grundsätzlich sind die gemessenen U_{eff} für die beiden Rekombinationsprozesse daher schwer vergleichbar. Darüber hinaus findet man in der Modellierung der O $2s$ -VV ein ähnliches U_{eff} wie für Paare aus DPE. Da die Modellierung innerhalb der CS-Theorie jedoch lediglich die Korrelation im Grundzustand modelliert, ist ein direkter Vergleich beider Prozesse aus experimenteller Sicht nicht möglich.

Es wurden außerdem keine signifikanten Unterschiede in der Abschirmung beim Vorhandensein des 2DEG an der Oberfläche gefunden und auch keine Paaremission aus den Ti-Zuständen, die das 2DEG formen. Beides lässt sich mit der geringen Konzentration des Gases lokalisiert in den ersten Lagen der Oberfläche begründen. Mit einer Dichte von ungefähr $1/10 \rho_{Ti}$ lässt sich die CDOS dieser Zustände vernachlässigen. Außerdem zeigten Z. Wang *et al.* in Ref.[151], dass sich für eine moderate Dichte des 2DEG von $5 \cdot 10^{13}\text{ Elektronen} \cdot \text{cm}^{-2}$ eine Thomas-Fermi Abschirmlänge von $r_{TF} = 6\text{ \AA}$ ergibt. Dies entspricht dem 1,5-fachen der Gitterkonstante von STO mit $3,9\text{ \AA}$. Im starken Kontrast zu dem in Abs. 2.2.2 hergeleiteten Verhalten bei Metallen ist die Abschirmung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch das 2DEG daher vernachlässigbar.

Dagegen findet man signifikante Emission aus O $2p$ in Kombination mit, durch Sauerstofffehlstellen induzierten, Zuständen mit einer ähnlichen korrelationsinduzierten Verschiebung wie O $2p$ -O $2p$. Diese Zustände sind ebenfalls aus Ti abgeleitet und besitzen nicht nur eine höhere Konzentration, sie werden auch in größerer Tiefe erzeugt.

Zusammenfassung: In diesem Abschnitt wird erstmals für ein nicht molekulares System eine Beschreibung von DPE und Auger gleichzeitig im Rahmen der CS-Theorie gefunden. Es wird bei zwei Anregungsenergien jeweils zwei DPE Spektren präsentiert, bei denen durch reversible Heizschritte die DOS in der Nähe der Oberfläche modifiziert wurde. Es konnte eine mit der Bildung eines 2DEG assoziierte Bandverbiegung gefunden werden. Au-

ßerdem wurde eine Veränderung des spektralen Gewichtes im O $2p$ dominierten Valenzband und Emission aus Zuständen assoziiert mit Defekten bestimmt. Die in SPE gefundenen Charakteristika konnten über die CS-Theorie direkt mit spektralen Veränderungen in DPE in Verbindung gebracht werden. Auf diese Weise ist es möglich, für die verschiedenen Datensätze gleichzeitig den Parameter U_{eff} zu bestimmen, der die lokale abgeschirmte Coulombwechselwirkung charakterisiert. So findet man für direkte DPE von Paaren aus O $2p$ -O $2p$ und signifikante Emission aus V_O -O $2p$ ein U_{eff} zwischen 1,1 eV und 1,3 eV jeweils in Fehlergrenzen von $\pm 0,1$ eV. Genauso werden O $2s$ -VV Augerpaare gemessen, die mit der gleichen effektiven korrelationsinduzierten Verschiebung beschrieben werden können. Dagegen findet man Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Übergänge, die mit der gleichen Modellierung durch SPE, aber mit $U_{eff} = (0,6 \pm 0,1)$ eV beschrieben werden. Qualitativ vergleichbar sind die Ergebnisse von DPE und Augeremission nicht, jedoch können die verschiedenen U_{eff} für Rekombination eines Loches an Sr gegenüber O unter anderem mit dem ionischen Charakter der SrO-Bindung begründet werden.

5.4.1.2 Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$

Ein tieferes Verständnis des Charakters der Elektronenwechselwirkung in Perovskiten wird im Folgenden erarbeitet, indem Summenenergiespektren von SRO bei $h\nu = 25,2$ eV und 30,0 eV betrachtet werden. Wie in Abs. 5.2 dargelegt, handelt es sich bei der untersuchten Probe wegen der Dotierung mit Ti um einen Halbleiter mit einer Valenzbandoberkante bei 100 meV bis 200 meV unterhalb von E_F . Damit existieren, im Unterschied zu STO, Zustände knapp unterhalb von E_F , die durch Hybridisierung aus Ru $4d$ und O $2p$ entstehen [152]. In diesen Zuständen wird starke Elektron-Elektron-Wechselwirkung vermutet, da $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ bei tiefen Temperaturen supraleitend ist [134]. Im Kontext mit den Ergebnissen an STO kann so ein Verständnis über Wechselwirkung innerhalb der O $2p$ und Ru $4d$, sowie mit adjazenten Atomorbitalen vertieft werden, während keine abschirmenden freien Elektronen wie bei metallischem Ru existieren.

5.4.1.2.1 Vergleich von Ru(0001) und Ti-dotiertem $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ In Abb. 5.19 ist ein Summenenergiespektrum von SRO bei $h\nu = 25,2$ eV für einen breiten Schnitt über $|E_{diff}| \leq 5$ eV gezeigt. Dazu ist in grau die gleiche Auswertung für die Spektren an Ru(0001) aus Abb. 4.2 präsentiert. Da sowohl Messzeit als auch das Verhältnis von echten zu zufälligen Paaren in den Spektren unterschiedlich sind, wird zum Vergleich beider eine Normierung auf konstante Gesamtintensität knapp oberhalb der niederenergetischen Abschneidekante von O/Ru(0001) gewählt. Dies ergibt einen Faktor von 0,25 mit dem das normierte Spektrum von O/Ru(0001) nachskaliert wurde. Man erkennt für O/Ru(0001) einen linearen Anstieg der Intensität ab $E_{B,sum} = 0$ eV. Auch für SRO würde man in diesem Energiebereich Emission von Ru $4d$ -Ru $4d$ erwarten, jedoch wird keine Paarintensität gefunden. Bei einer

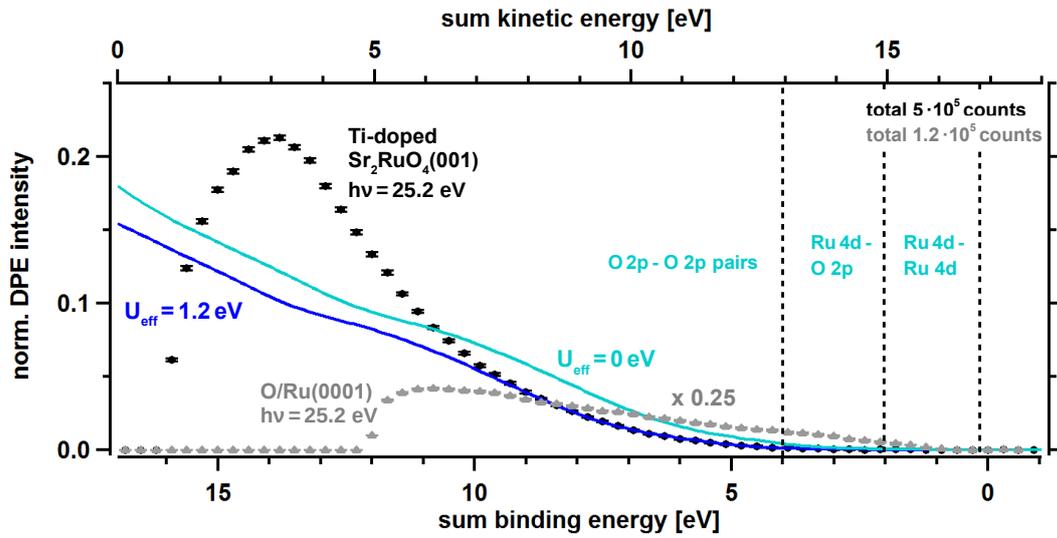


Abb. 5.19: Summenenergiespektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ (schwarz) und $\text{O/Ru}(0001)$ (grau) gemessen bei $h\nu = 25,2$ eV jeweils aus den Daten in Abb. 5.10(b) und Abb. 4.2(e) gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5$ eV und normiert über die Gesamtintensität. Das Spektrum von $\text{O/Ru}(0001)$ ist außerdem mit 0.25 skaliert, sodass beide Spektren für $E_{kin,sum} \geq 5,5$ eV die gleiche Gesamtintensität besitzen. In hellblau und dunkelblau ist die CDOS aus SPE für $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ jeweils für $U_{eff} = 0$ eV und 1,2 eV dargestellt.

2 eV höheren Bindungsenergie erwartet man die Emission von Ru 4d - O 2p. Hier ist in den DPE-Daten an SRO eine vergleichsweise geringe Intensität zu beobachten. Man findet bei $E_{kin,sum} = 15,2$ eV in der gezeigten Skalierung 15 mal mehr Paare aus $\text{O/Ru}(0001)$ als aus SRO. Nimmt man an, dass alle Paare aus SRO ebenso wie für STO mit einem $U_{eff} = 1,2$ eV gut beschrieben werden, so erhält man bei einem Vergleich der DPE-Intensität von SRO bei $E_{kin,sum} = 14,0$ eV mit $\text{O/Ru}(0001)$ bei $E_{kin,sum} = 15,2$ eV immer noch eine 6-fach höhere DPE-Intensität aus $\text{O/Ru}(0001)$. Zu dieser Intensität tragen Elektronenpaare aus Zuständen bis zu einer Bindungsenergie von maximal $E_B = 2$ eV bei. Für Ruthenium sind das die vier ungepaarten Elektronen der $4d^7 5s^1$ -Konfiguration, genauso wie für $\text{Ru } 4d^4$ im SRO. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die CDOS diese Unterschiede bedingen. Unter der Verwendung der statistischen Methoden aus Abs. 3.2 lässt sich jedoch finden, dass bei gleicher Einzelzählrate an SRO die dreifache Menge echter Paare gemessen wird, als an $\text{O/Ru}(0001)$. Beides deutet darauf hin, dass die Emission von Paaren assoziiert mit O 2p eine dominante Rolle in den DPE Spektren von Perovskiten spielt. Es werden daher im Folgenden schrittweise verschiedene Summenenergiebereiche vergrößert, um die Paaremission aus verschiedenen Zuständen zu analysieren. Zuerst aber wird in Abb. 5.19 zum Vergleich für SRO auch die CDOS aus den *in situ* gemessenen SPE-Spektren für $U_{eff} = 0$ eV und 1,2 eV gezeigt. Wieder ist für $U_{eff} = 1,2$ eV eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Paaren und der CDOS zu erkennen. Letztere beschreibt die echten Paare, wie bereits im vorherigen Abschnitt ausführlicher besprochen, nur für $E_{kin,sum} \geq 7$ eV sehr gut. Für geringere Energien werden die experimentellen Paare bei $h\nu = 25,2$ eV unterschätzt. Anders als für STO in Abs. 5.4.1.1 können hier keine Differenzen zwischen zwei verschie-

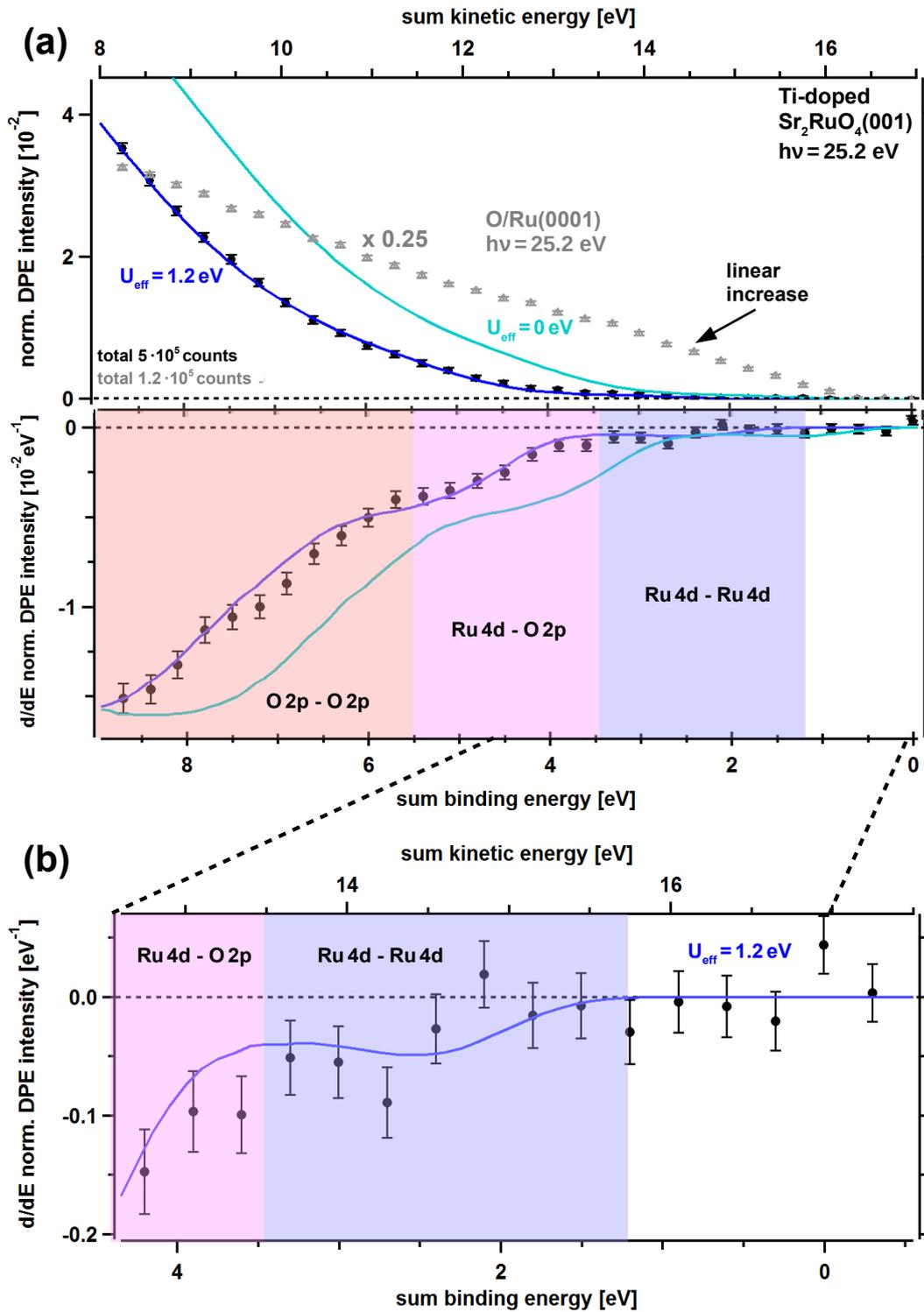


Abb. 5.20: (a) Normierte Spektren und CDOS aus Abb. 5.19 vergrößert im Bereich bis $E_{B,sum} = 9 \text{ eV}$ und deren Ableitungen. (b) Abgeleitete Spektren nochmals vergrößert auf den Paaremissionsbereich von Ru 4d - Ru 4d.

denen Probenzuständen gebildet werden, sodass zur gesicherten Bestimmung von U_{eff} unabhängig von der Normierung der CDOS andere Hilfsmittel genutzt werden müssen. Deshalb werden in Abb. 5.20 in verschiedenen Vergrößerungen die DPE-Intensität und deren Ableitungen analog zu den Überlegungen anhand Abb. 4.3 und Abb. 4.4 betrachtet. In Abb. 5.20(a) ist der Energiebereich $E_{kin,sum} \geq 8 \text{ eV}$ gezeigt. Wie bereits erläutert wurde,

ergeben die Messungen zur Einzelphotoemission an O/Ru(0001) aus Abb. 4.2 in guter Näherung eine Stufenfunktion an E_F . Daher erwartet man in der CDOS einen linearen Anstieg, der anhand Abb. 4.4(c) nachgewiesen wurde. Dagegen ist in Abb. 5.9(a) ein stärker strukturiertes SPE-Spektrum zu erkennen. Die von Ru 4*d* abgeleiteten Zustände bilden eine Stufe, die von knapp unter E_F bis $E_B = 2,1$ eV reicht. Sie ist gefolgt von einem 3 eV breiten und steilen Intensitätsanstieg durch die Emission von O 2*p*, die dann ebenfalls im wesentlichen als konstant beschrieben werden kann. Damit ist für die CDOS eine komplexe Struktur aus verschiedenen linearen und quadratischen Anstiegen zu erwarten, die in Abb. 5.20(a) oben große Ähnlichkeit zu einem exponentiellen Anstieg haben. Jedoch erkennt man in der Ableitung in Abb. 5.20(a) unten, dass die Ableitung der CDOS abwechselnd Plateaus und lineare Bereiche zeigt. Die Plateaus mit näherungsweise konstanter Ableitung in Abb. 5.20(a) unten und Abb. 5.20(b) resultieren aus Energiebereichen, in denen die DOS konstant ist. Die linearen Anstiege charakterisieren die gefaltete Breite des Anstiegs der Bänder in SPE. Zum einen ist zu erkennen, dass die mit $U_{eff} = 1,2$ eV berechnete CDOS das Summenenergiespektrum in dem gewählten Energiebereich sehr gut wiedergibt, zum anderen aber auch die Ableitung sehr gut beschreibt. Man findet insbesondere deutliche Unterschiede zur CDOS mit $U_{eff} = 0$ eV und somit wie für STO eine korrelationsinduzierte Verschiebung. Zu erkennen ist für $E_{B,sum} \geq 5,5$ eV ein langer linearer Anstieg in der Ableitung, der durch die Paaremission von O 2*p* charakterisiert ist. Bei $E_{B,sum} = 5,5$ eV erkennt man ein schwach ausgeprägtes Plateau und für $3,5$ eV $< E_{B,sum} < 5,5$ eV die Emission von Ru 4*d*-O 2*p*. Betrachtet man unter nochmaliger Vergrößerung in Abb. 5.20(b) die Emission von Ru 4*d*-Ru 4*d* und Ru 4*d*-O 2*p*, wird deutlich, dass $U_{eff} = 1,2$ eV Paare aus O 2*p* sehr gut beschreibt. Für Ru 4*d*-Ru 4*d* findet man U_{eff} zwischen 1,2 bis 2,1 eV gerechtfertigt, für Ru 4*d*-O 2*p* 1,2 eV bis 1,5 eV. In Abs. 5.4.2 wird darüber hinaus auf die Bedeutung von Augeremission in diesen Spektren eingegangen. Es wird gezeigt, dass Sr 4*p*_{3/2}- und Sr 4*p*_{1/2}-VV Augerprozesse bei den in Abb. 5.20 betrachteten Differenzenergien im Bereich der O 2*p*-O 2*p* Paaremission zwar zur Emission beitragen, aber vernachlässigt werden können. In dem zur Bestimmung von U_{eff} betrachteten Summenenergiebereich wird keine Abhängigkeit von E_{diff} beobachtet, dies wird in Abb. A.8 veranschaulicht. Die Summenenergieprofile bei Mittelung über $|E_{diff}| \leq 5$ eV und $|E_{diff}| \leq 1$ eV sind vergleichbar.

5.4.1.2.2 Polarisationsabhängigkeit von Augeremission und DPE Diese bereits erhaltenen Resultate werden vertieft, indem im nächsten Schritt die Probe bei $h\nu = 30,0$ eV untersucht wird. In dieser Messung wurde wie in allen vorher gezeigten Messungen eine lineare Lichtpolarisation in der Ebene der Spektrometer also $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ gewählt. Zudem wurde im Anschluss eine Vergleichsmessung mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ durchgeführt. Auf diese Weise können wieder Augeremissionen parallel zur Paaremission aus DPE betrachtet werden. Außerdem kann eine ähnliche parametrische Untersuchung wie für STO durchgeführt werden, anhand derer die Polarisationsabhängigkeit des DPE-Prozesses sowie sequenziell SPE und darauf folgend Augeremission geprüft werden kann.

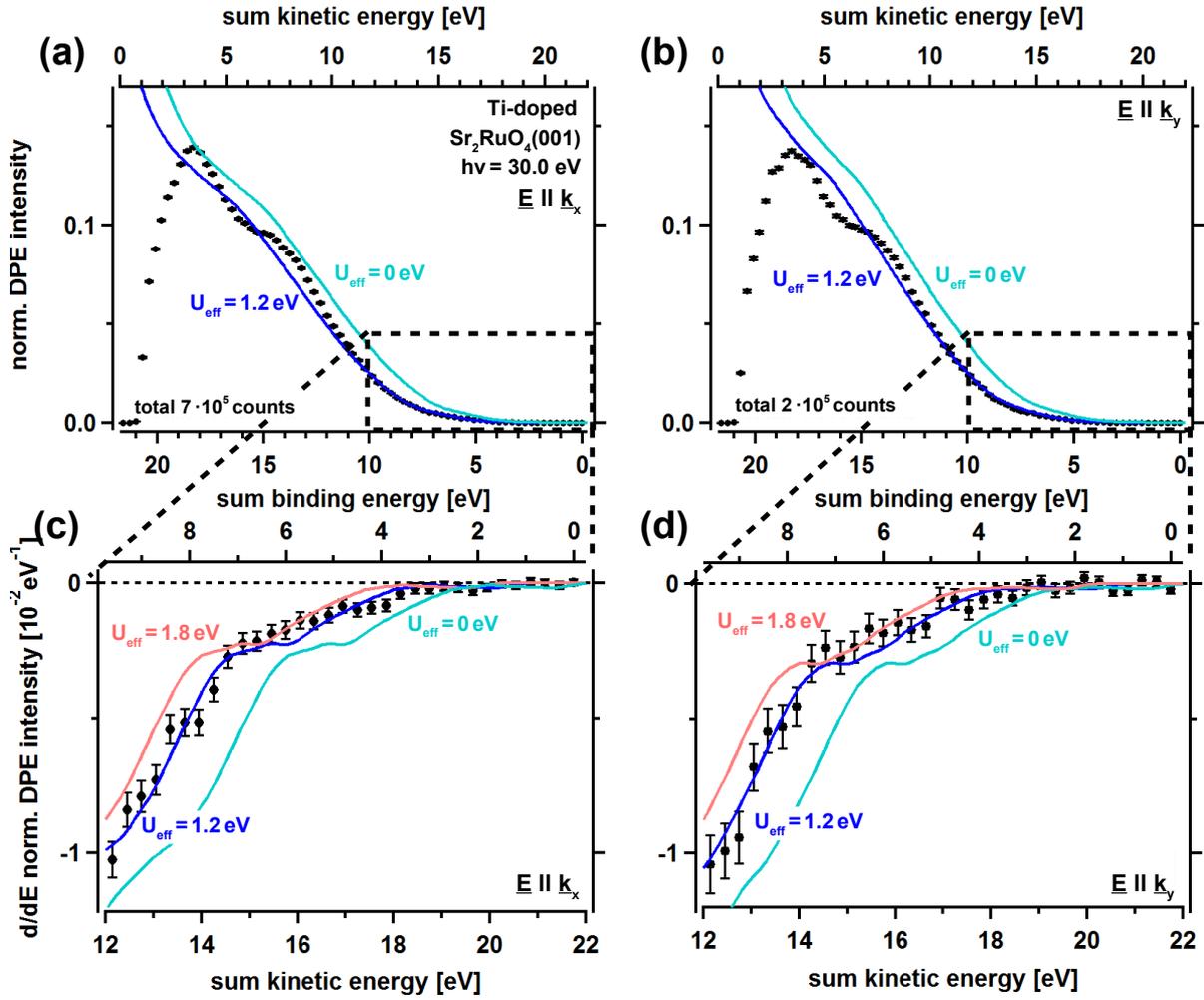


Abb. 5.21: (a,b) Summenenergiespektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ gemessen bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ (links) und $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ (rechts) jeweils aus den Daten in Abb. 5.10 gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ und normiert über die Gesamtintensität, jeweils mit normierter CDOS aus *in situ* gemessenen SPE-Daten mit $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ und $1,2 \text{ eV}$. (c,d) jeweils Ableitungen der Spektren und Kurven aus (a) und (b) vergrößert mit zusätzlich CDOS mit $U_{eff} = 1,8 \text{ eV}$.

Zuerst wird in Abb. 5.21 veranschaulicht, inwiefern eine eindeutige Beschreibung der Summenenergiespektren mittels aus SPE berechneter CDOS stattfinden kann. Hierfür wurden aufeinanderfolgend zwei DPE-Messungen durchgeführt, bei denen mit linear polarisiertem Licht mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ und mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ angeregt wurde. Die in Abb. 5.21(a) und (b) gezeigten Summenenergiespektren entstehen aus den 2D-Spektren für SRO in Abb. 5.10 durch Mittelung über $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$. Für $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ ist dabei für SRO genauso wie im letzten Abschnitt für STO neben DPE auch Augeremission aus $\text{Sr } 4p_{3/2}$ - und $\text{Sr } 4p_{1/2}$ -VV für kleine $|E_{diff}|$ zu erwarten. In der Mittelung über große Breiten ist dieses Signal vernachlässigbar. Ein Vergleich zwischen Abb. 5.21(a) zum Schnitt $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ ohne $|E_{diff}| \leq 1 \text{ eV}$ ist im Anhang in Abb. A.9 nachgereicht. Wie anhand von Abb. 5.19 erläutert wurde, ist für SRO genauso wie für STO die DPE aus dem $\text{O } 2p$ abgeleiteten Valenzband dominant. Für eine an STO ermittelte korrelationsinduzierte Verschiebung von $U_{eff} = 1,2 \text{ eV}$ wurde die CDOS jeweils mit *in situ* aufgenommenen SPE-Spektren berechnet. Sie ist zusammen

mit der CDOS bei $U_{eff} = 0$ eV ebenfalls in Abb. 5.21(a) und (b) gezeigt. Wieder findet man für $U_{eff} = 1,2$ eV Übereinstimmung zwischen CDOS und echten DPE-Intensitäten für beide Polarisierungen ab $E_{kin,sum} \geq 10$ eV. Analog zu den Ergebnissen an STO und O/Ru(0001) zeigt die berechnete CDOS im Kontrast zu den vorherigen Betrachtungen bei $h\nu = 25,2$ eV einen steilen Anstieg für $E_{kin,sum} \rightarrow 0$ eV in der Skalierung echter Paare wegen Sekundärprozessen in SPE. Außerdem ist zu erkennen, dass sich die Spektren bei beiden Polarisierungen nur sehr wenig unterscheiden, hauptsächlich bei geringen $E_{kin,sum}$, bei denen niederenergetische Elektronen aus Sekundärprozessen einen wachsenden Anteil im Spektrum haben. In Abb. 5.21(c) und (d) sind die jeweiligen Spektren und Kurven darüber abgeleitet und vergrößert dargestellt. Hier ist zusätzlich für $U_{eff} = 1,8$ eV eine abgeleitete CDOS dargestellt. Assoziiert mit verschiedenen Zuständen, die zur Paaremission beitragen, findet man dort verschiedene Plateaus und lineare Bereiche, in denen auch die Ableitung der Summenenergiespektren gut von der CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV beschrieben wird. Charakteristisch ist hier eine starke Anstiegsänderung bei $E_{B,sum} = 7$ eV durch Paaremission aus O $2p$ - O $2p$ und bei 4 eV durch O $2p$ - Ru $4d$. Während eine CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV die Spektren in diesem Bereich gut modelliert, können mit $U_{eff} = 0$ eV oder 1,8 eV weder die Paarspektren noch deren Ableitungen genähert werden. Auch hier ist eine optimierte Beschreibung von Paaren ganz oder teilweise aus O $2p$ -Zuständen mit 1,2 eV plausibel. Für STO sind die durch Sauerstofffehlstellen induzierten Zustände hauptsächlich aus Ti $3d$ abgeleitet und lokalisiert. In SRO sind die Zustände bis 2 eV unterhalb von E_F hauptsächlich aus Ru $4d$ abgeleitet. Da jedoch die räumliche Ausdehnung unterschiedlich ist, sollten auch Überlappintegrale und damit M_{DPE} unterschiedlich sein. Sowohl in der Intensität als auch in der Beschreibung mit $U_{eff} = (1,2 \pm 0,1)$ eV findet man mit der CDOS gleichzeitig eine gute Beschreibung für Emissionen aus O $2p$ - O $2p$ sowie O $2p$ - V_O in STO und O $2p$ - Ru $4d$ in SRO. Dies könnte ein Hinweis auf eine vergleichsweise starke Delokalisierung des Valenzbandes sein. Eine Folge wäre, dass Doppellöcher im Valenzband durch eine mittlere Coulombabschirmung gut beschrieben wären, die für alle hybridisierten Orbitale ähnlich ist. Außerdem könnte, wegen der vergleichsweise hohen Elektronegativität von Sauerstoff, dieses für die gemessenen U_{eff} dominant und unabhängig von den adjazenten Übergangsmetallen sein. Es werden außerdem anhand von Abb. 5.22 und vertieft in Abs. 5.4.2.2 die Sr $4p$ - VV Augerzerfälle diskutiert. Ich werde zeigen dass Augerprozesse unter Bildung eines O $2p$ - Ru $4d$ Doppeloches existieren. Wegen der Schichtfolge der Perovskitstruktur für $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ ist die Anzahl von Ru-Ionen in nächster Nachbarschaft zu Sr reduziert. $\text{Sr}_2\text{RuO}_4(001)$ besitzt auch ohne Dotierung nur in der RuO_2 -Ebene gute Leitfähigkeit, senkrecht dazu zeigt SRO bei Raumtemperatur über 200-fach höheren Widerstand [134]. Diese metallischen Zustände an E_F entstehen durch Hybridisierung von Ru $4d$ und O $2p$. Dass diese hybridisierten Orbitale zum Augerzerfall des Sr $4p$ Rumpfloches beitragen, deutet ebenfalls auf einen delokalenen Charakter dieser Zustände hin. Dazu zeigten Augerexperimente von Gotter *et al.* an magnetischen Fe-Dünnschichten sogar spinabhängige U_{eff} zwischen 0 eV und 11 eV für die verschiedenen

Doppellochzustände aus Permutationen von e_g und t_{2g} [43]. Auch dieser Befund deutet auf die dominante Rolle von Sauerstoff in der Elektronenkorrelation der Oxide hin.

Eine Betrachtung der Korrelation in Paaren aus Ru $4d$ - Ru $4d$ wird später gesondert vorgenommen. Zuerst werden in Abb. 5.22 wie für STO im letzten Abschnitt verschiedene Differenzenergiebereiche zur Mittelung der Summenenergiespektren verglichen, um zu sehen, inwiefern Augerprozesse und DPE verglichen werden können. Betrachtet werden in Abb. 5.22 polarisationsabhängig Summenenergiespektren für $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ (a) und $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ (b). Im gleichen Energiebereich wie in Abb. 5.21(c,d) sind hier über die Gesamtintensität normierte und über einen breiten Differenzenergiebereich von $E_{diff} = \pm 5$ eV gemittelte Summenenergiespektren gezeigt. Hier erwartet man hauptsächlich Beiträge zum Spektrum durch DPE induzierte Paare. Vergleichend dazu abgebildet ist das Summenenergiespektrum über $E_{diff} = \pm 1$ eV. Analog zu den Ausführungen in Abs. 5.4.1.1 erkennt man in den 2D-Spektren der echten Paare in Abb. 5.10(d) und (f) achsenparallele Intensitätsprofile, die durch Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augerübergänge induziert sind. Die Emissionen aus den Sr $4p$ -Rumpfniveaus werden in SPE in Abb. 5.9(b) nicht getrennt aufgelöst. Stattdessen wird ein verbreiteter Peak bei kinetischen Energien zwischen 5,5 eV und 8,5 eV gemessen. Zu einem Summenenergiespektrum der Breite $E_{diff} = \pm 1$ eV können diese Augerprozesse für $E_{kin,sum}$ zwischen $2 \cdot 5,5$ eV - 1 eV = 10 eV und $2 \cdot 8,5$ eV + 1 eV = 17 eV beitragen. Aber in Abb. 5.22(a,b) findet man zwischen den Spektren mit dominanten Augerpaaren (rot) und denen mit dominanten DPE-Prozessen (schwarz) im Rahmen des Fehlers keinen Unterschied für $E_{kin,sum} > 15,7$ eV, sowohl in den normierten Spektren oben, als auch in den abgeleiteten Daten unten. Dagegen findet man für $E_{kin,sum} < 15,7$ eV den in Abb. 5.22(a,b) rot unterlegten Bereich, in dem durch Augeremission höhere Intensität vorliegt als durch DPE emittierte Paare. Man findet für diese Paare eine Beschreibung sowohl in den Summenenergiespektren als auch deren Ableitungen durch eine CDOS berechnet mit $U_{eff} = 0,5$ eV. Dies bedeutet eine starke Ähnlichkeit mit den Prozessen für STO, die anhand Abb. 5.17 besprochen wurden. Während DPE-Prozesse mit $U_{eff} = 1,2$ eV gut beschrieben werden können, erhält man im Vergleich dazu für eine Superposition aus DPE und Augerprozessen unter Beteiligung von Sr $4p$ -Rumpfniveaus eine deutliche Verschiebung um 0,7 eV zu $U_{eff} = 0,5$ eV. In beiden Prozessen entsteht ein Doppellochzustand im Valenzband, weswegen beide Spektren durch die gleiche CDOS modelliert werden können. Genauso wie für STO anhand von Abb. 5.17 erläutert, können Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augerprozesse auf anderen Zeitskalen stattfinden, als O $2s$ -VV und DPE. Da Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augerprozesse sequenziell und im Vergleich mit O $2s$ -VV verzögert stattfinden können, ist auf der Zeitskala der Augerrekombination eine Relaxation des Vielteilchensystems denkbar.

Für $E_{kin,sum} \geq 16$ eV können Augerelektronen bei $E_{diff} = \pm 1$ eV nicht abgebildet werden. Die breiten Emissionslinien aus Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV dominieren das Spektrum für $E_{kin,sum} \leq 16$ eV, für $E_{kin,sum} \geq 16$ eV besitzen solche Auger-Photoelektron-Paare höhere Differenzenergien. Dieses Argument wird in Abs. 5.4.2.2 genauer diskutiert. Die Beiträge

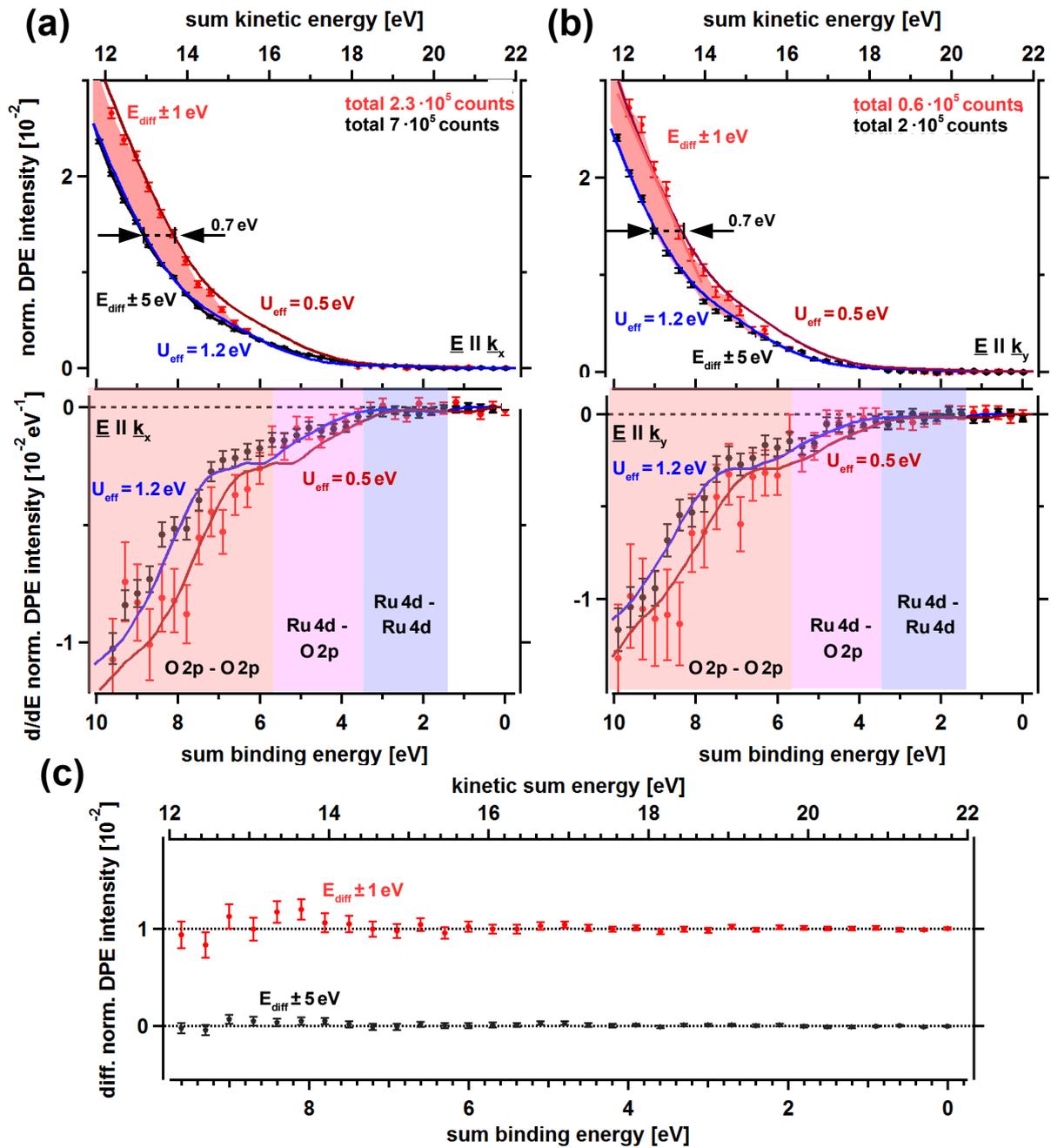


Abb. 5.22: Summenenergiespektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ gemessen bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ (a) und $\vec{E} \parallel \vec{k}_y$ (b) jeweils aus den Daten in Abb. 5.10 gemittelt zwischen $E_{diff} = \pm 5 \text{ eV}$ (schwarz) und $E_{diff} = \pm 1 \text{ eV}$ (rot) und normiert über die Gesamtintensität. Dazu berechnete CDOS mit $U_{eff} = 0,5 \text{ eV}$ und $1,2 \text{ eV}$. (c,d) jeweils Ableitungen der Spektren und Kurven aus (a) und (b). (c) zeigt die Differenzen der Summenenergiespektren aus (a) und (b) in den jeweiligen Farben in gleicher Skalierung wie oben.

zur Paaremission durch DPE und Augerpaaremission ist hier trotz der Überlagerung vergleichsweise gut aufzulösen. Im Anhang in Abb. A.9 wird zum Vergleich ein Datensatz nachgereicht, bei dem die Mittelung für Paare zwischen $E_{diff} = \pm 5 \text{ eV}$, jedoch ausgenommen $E_{diff} = \pm 1 \text{ eV}$ und für $E_{diff} = \pm 7 \text{ eV}$ durchgeführt wurde. Daraus lässt sich, ähnlich wie im vorherigen Abschnitt, der Beitrag der Augerpaaremission abschätzen. Für die Schnitte mit $E_{diff} = \pm 1 \text{ eV}$ findet man den höchsten Beitrag durch Augeremission. Wegen

ihres achsenparallelen Emissionsprofils tragen sie aber nur bei $E_{kin,sum} \leq 16$ eV im Bereich der O $2p$ -O $2p$ bei. Hier findet man eine Beschreibung durch eine CDOS mit $U_{eff} = 0,5$ eV. Für größere Schnittbreiten wie $E_{diff} = \pm 5$ eV findet man $U_{eff} = 1,2$ eV, da die Augeremission vergleichsweise wenig beiträgt. Für $E_{diff} = \pm 7$ eV wird in Abb. A.9 ein $U_{eff} = 1,3$ eV ermittelt. Dass DPE und Augeremission vergleichsweise gut trennbar sind und für welche $E_{kin,sum}$ Auger- oder DPE-Paare im Spektrum zu finden sind, wird vertieft in Abs. 5.4.2.2 diskutiert. Für DPE-Paare zeigen Differenzenergiespektren kaum Abhängigkeit der Paarintensität von E_{diff} , während die achsenparallelen Emissionsprofile von Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV Augerpaaren für $h\nu = 30$ eV abhängig von E_{diff} unterschiedlich stark zum Spektrum beitragen.

Grundsätzlich entsteht sowohl durch Augeremission als auch DPE der gleiche Doppellochzustand im Valenzband. Jedoch wird bei Augeremission zuerst ein Sr $4p$ Rumpfniveau angeregt. Daraufhin findet die Relaxation aus dem Valenzband unter gleichzeitiger Emission eines Valenzelektrons statt, wobei Impulserhaltung zu berücksichtigen ist. Gleiches gilt für die direkte Paaremission durch DPE aus dem hauptsächlich aus O $2p$ abgeleiteten Valenzband. Bildet man analog zu den Betrachtungen für STO im letzten Abschnitt die Differenzen der Summenenergiespektren für die zwei genutzten Polarisierungen und stellt sie in der Skalierung der Spektren in Abb. 5.22(a,b) dar, erhält man Abb. 5.22(c). Man erkennt im betrachteten Energiebereich bei Integration über den Akzeptanzwinkel von $\pm 15^\circ$ im Rahmen des Fehlers keine Polarisationsabhängigkeit der Paaremission in beiden Prozessen. Dies entspricht den Ergebnissen an Ag(001) und anderen Oxiden [84]. Da zwischen den Messungen keine weitere Präparation der Probe stattfand, ist der Beitrag zum Spektrum durch Restgasadsorption während der Experimente in diesem Energiebereich nicht auflösbar.

Für SPE wie für DPE wird primäre Emission aus O $2s$ detektiert. Bei $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ wird in SPE bei Emissionswinkeln unterhalb von 3° eine reduzierte Emission von Elektronen aus O $2s$ gefunden. Im Akzeptanzwinkelbereich von $\pm 15^\circ$ wird jedoch weder in SPE noch in DPE und Augeremission eine signifikante Abhängigkeit von der Polarisation festgestellt.

Neben den in Abb. 5.22(a,b) deutlich erkennbaren Bereichen für Paaremission unter Beteiligung von O $2p$ findet man auch Ru $4d$ -Ru $4d$ bei $3,4$ eV $> E_{B,sum} > 1,2$ eV. Zur Analyse dieser Paare wird in Abb. 5.23 dieser Energiebereich vergrößert betrachtet. Man findet wie in Abb. 5.20(b) für die CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV sowohl im Summenenergiespektrum in Abb. 5.23(a) als auch in der Ableitung in Abb. 5.23(b) eine sehr gute Übereinstimmung. Die CDOS schätzt den Beginn der Paaremission mit $E_{B,sum} = 1,2$ eV. Jedoch kann aus den DPE-Paaren der Emissionsbeginn im Rahmen des Fehlers lediglich auf $1,2$ eV bis $1,8$ eV bestimmt werden. Der Beginn der Paaremission aus Ru $4d$ -O $2p$ ist wieder gekennzeichnet als Ende des Plateaus der Ru $4d$ -Ru $4d$ -Emission für $E_{B,sum} \geq 3,4$ eV. Genauso wie in Abb. 5.20 wird die Emission aus Ru $4d$ -Ru $4d$ zusammen mit O $2p$ -O $2p$ durch die CDOS gut beschrieben. Hier wird jedoch O $2p$ -Ru $4d$ -Paaremission vergleichsweise leicht unterschätzt. Dies kann ein Hinweis auf stärkere Korrelation zwischen den Zuständen

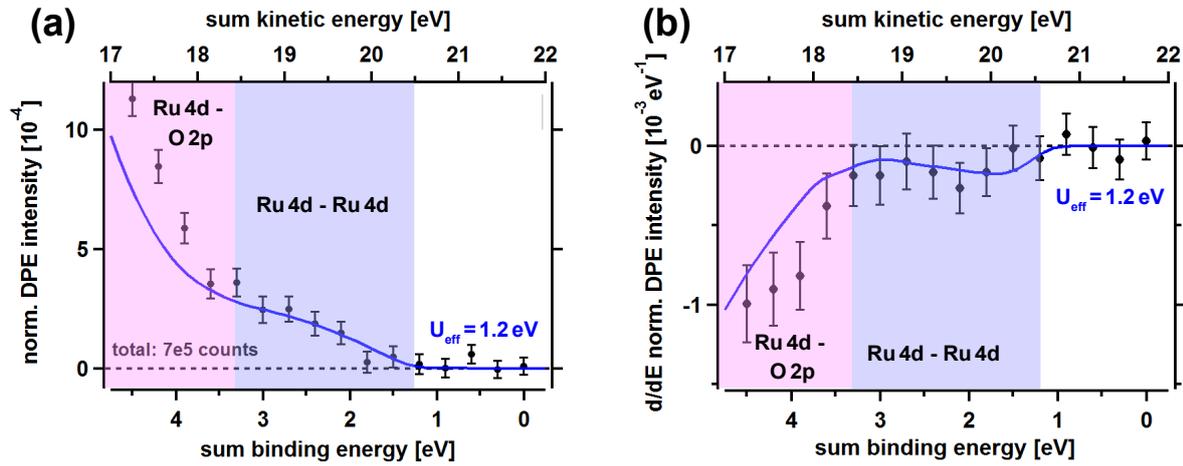


Abb. 5.23: (a) Summenenergiespektren von Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄(001) gemessen bei $h\nu = 30,0$ eV mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ aus den Daten in Abb. 5.10(d) gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5$ eV und normiert über die Gesamtintensität zusammen mit der CDOS mit $U_{eff} = 1,2$ eV vergrößert im Paaremissionsbereich von Ru 4d - Ru 4d. (b) Abgeleitetes Spektrum und CDOS aus (a).

sein, als mit globalem $M_{DPE} = 1$ abgeschätzt wurde. Jedoch kann dies genauso durch eine geringere Korrelationsverschiebung für O 2p - Ru 4d erklärt werden. Dies wird im Fehler für $U_{eff} = 1,2$ eV von O 2p - Ru 4d von 0,3 eV berücksichtigt.

Zusammenfassung: In diesem Abschnitt wurden die bei zwei verschiedenen Photonenenergien durchgeführten Messungen zur DPE an Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄ diskutiert. Man findet hier vergleichbar mit den Ergebnissen an STO eine Beschreibung der Summenenergiespektren durch die CS-Theorie. Auch hier wird ein $U_{eff} = (1,2 \pm 0,1)$ eV für DPE unter Beteiligung von O 2p gefunden. O 2p - O 2p - Doppellochendzustände werden auch durch Augeremission erzeugt, hier jedoch, ähnlich wie bei STO beschrieben, mit $U_{eff} = 0,5$ eV. Auch Ru 4d - Ru 4d - Paaremission wurde gefunden und hierfür U_{eff} zwischen 1,2 eV und 1,8 eV bestimmt. Außerdem findet man für zwei aufeinanderfolgende DPE-Messungen nur geringfügige Unterschiede in den Spektren. Die Zunahme von Sekundärprozessen durch Restgasadsorption ist daher vernachlässigbar, obwohl Experimente über mehrere Tage durchgeführt werden müssen.

5.4.1.3 Korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in EuTiO₃(001)

In den letzten Abschnitten wurden für zwei verschiedene Perovskitsysteme die DPE Daten im Rahmen der CS-Theorie analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass Paare aus einem hauptsächlich aus O 2p abgeleiteten Valenzband mit $U_{eff} = 1,2$ eV emittiert werden. Auch Paaremission unter Beteiligung von Ru 4d und V_O findet man mit ähnlichem U_{eff} . In diesem Abschnitt werden darauf folgend die Daten an 6 ML EuTiO₃(001) (ETO) auf SrTiO₃(001) diskutiert. Auch dieser Perovskit besitzt ein aus O 2p abgeleitetes Valenzband. Jedoch zeigt er auch aus Eu²⁺ abgeleitete lokalisierte Zustände, die einen von O 2p um 1,2 eV separierten Peak bei Bindungsenergien von 2,1 eV zeigen, wie Abb. 5.11 zeigt. Da die Aufnahme eines DPE-Spektrums mehrere Wochen dauern kann, wird über die

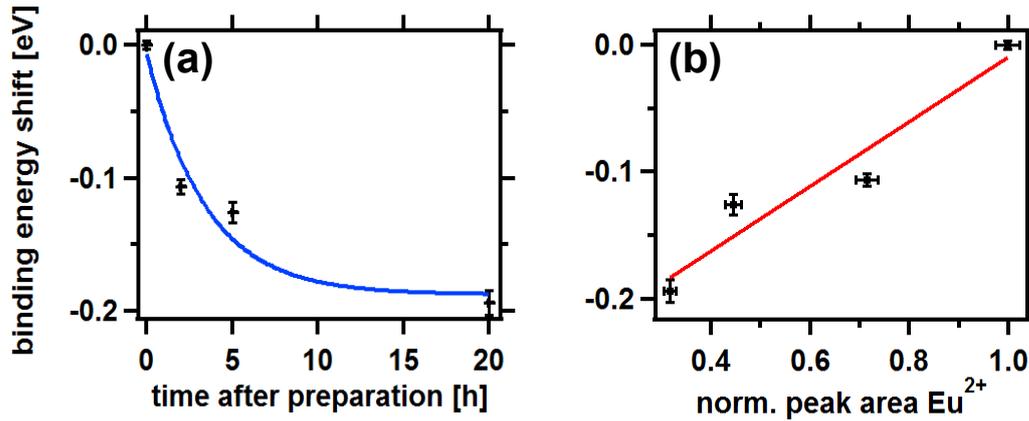


Abb. 5.24: Relative Verschiebung der Valenzbandoberkante der nicht bindenden O $2p$ Zustände in $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ (a) in Abhängigkeit der Zeit nach der Reduzierung der Oberfläche durch Heizen in UHV und (b) in Abhängigkeit der normierten Fläche der Eu^{2+} -Peaks bei $E_B = 2$ eV aus Interpolation der Daten in Abb. 5.11(b). Durchgezogene Linien sind (blau) eine exponentielle Anpassung mit $y = a + b \cdot \exp(-\lambda x)$ und (rot) eine lineare Anpassung mit $y = \alpha + \beta \cdot x$. Die Parameter der Anpassung sind $a = (-0,19 \pm 0,03)$ eV, $b = (0,18 \pm 0,04)$ eV und $\lambda = 0,29 \pm 0,15$ sowie $\alpha = (-0,26 \pm 0,03)$ eV und $\beta = 0,254 \pm 0,05$ eV.

elektronische Struktur dieses Zeitraums integriert. Eine Analyse im Bezug auf eine DOS aus *in situ* gemessenen SPE-Daten bedingt also ein Kenntnis der elektronischen Struktur zu jeder Zeit. STO wird, wie vorher erläutert, kaum durch Restgasadsorption modifiziert, sodass ein 2DEG an der Oberfläche für mehrere Wochen nachweisbar bleibt. SRO wurde einmal präpariert und zeigt für mehrere Wochen nur geringfügige Änderungen in SPE und DPE. Einzelphotoemission an der ETO-Schicht weist jedoch auf starke Modifikation der elektronischen Struktur durch Restgasadsorption in wenigen Stunden hin. Es wird jedoch im Folgenden gezeigt, dass eine Analyse der DPE-Daten mit Kenntnis der transienten elektronischen Struktur in SPE trotzdem möglich ist.

Daher wird nun zuerst auf die transiente elektronische Struktur der Probe eingegangen, die in Abb. 5.11(b) eingeführt ist. Betrachtet man das SPE-Spektrum von ETO direkt nach einem UHV-Heizschritt bei 870 K, erkennt man Intensität aus Eu $4f$ -Zuständen, die als Marker für die Präsenz von Eu^{2+} in der Oberfläche dienen [140]. Wird durch Restgasadsorption an der Oberfläche Eu^{2+} zu Eu^{3+} oxidiert, verschwindet die Intensität bei $E_B = 2,1$ eV und eine für Eu^{3+} charakteristische Eu $4f$ -Emissionslinie bei $E_B = 10,3$ eV wird stärker, was in Abb. A.6 veranschaulicht ist [146]. Dieser Prozess ist jedoch durch erneutes UHV-Heizen bei 870 K vollständig reversibel. Darüber hinaus verschiebt die Bandoberkante der O $2p$ -Zustände bei $E_B = 3,5$ eV mit der Zeit nach der Präparation zu niedrigeren Bindungsenergien, jedoch bleibt die Form der Peaks zwischen 3 eV und 9 eV gleich. Interpoliert man die Anstiegsflanken bei $E_B = 3,5$ eV in Abb. 5.11(b) und passt die Eu^{2+} -Intensität mit einem Gaußprofil an, erhält man Abb. 5.25. In Abb. 5.25(a) ist die Bindungsenergieverschiebung der Anstiegsflanke dieser O $2p$ -Zustände als Funktion der Zeit nach dem UHV-Heizen dargestellt. Abb. 5.25(b) zeigt, wie diese Verschiebung mit

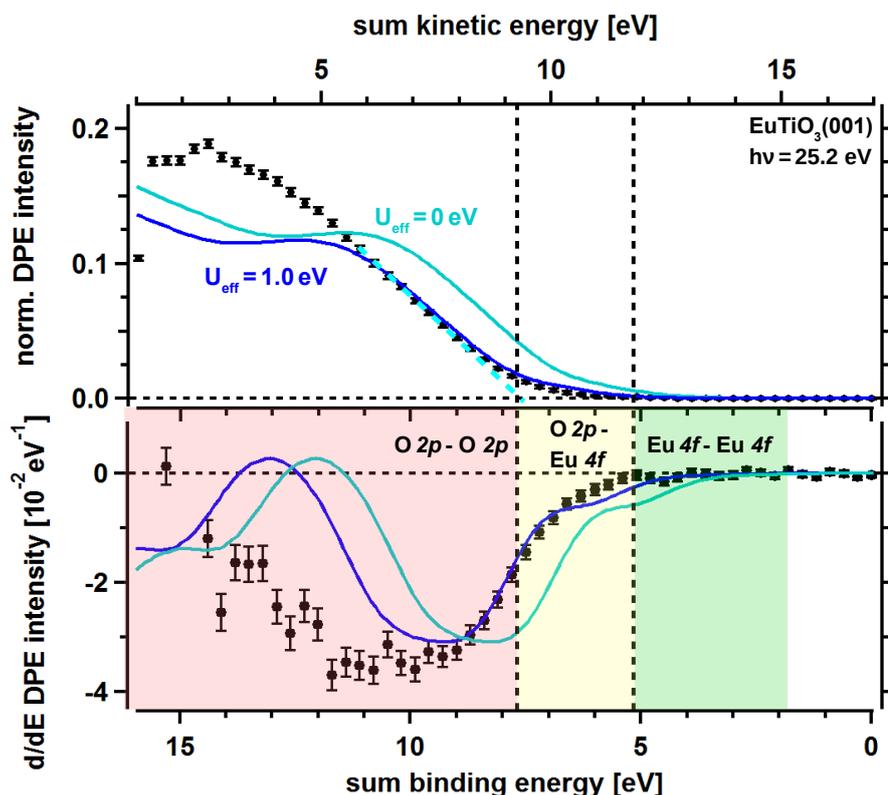


Abb. 5.25: (oben) Summenenergiespektrum von $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ gemessen bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ aus den Daten in Abb. 5.12(b) gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ zusammen mit aus CS-Theorie berechneten CDOS aus Abb. 5.12(a) mit $U_{eff} = 0$ und $U_{eff} = 1,0 \text{ eV}$ und (unten) abgeleitete Daten und CDOS aus (a). Hellblau gestrichelte Linie markiert eine lineare Extrapolation zur Bestimmung der O $2p$ - O $2p$ -Kante.

der integrierten Gesamtintensität der mit Eu^{2+} assoziierten Zustände zusammenhängt. Adsorption aus dem Restgas modifiziert die Oberfläche mit der Zeit. Elektronen aus oberflächennahem Eu^{2+} gehen auf das Adsorbat über, wodurch Eu^{3+} gebildet wird. Da die Adsorptionsrate mit der Bedeckung der Oberfläche abnimmt, findet man einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Bandverbiegung, damit der Bindungsenergie der Zustände und der Zeit nach dem letzten UHV-Heizen. Außerdem findet man einen linearen Zusammenhang zwischen Gesamtintensität und Bandverbiegung sowie einen exponentiellen Zusammenhang zwischen der Eu^{2+} -Zustandsdichte und der Zeit.

Aus dem Vergleich der SPE-Spektren in Abb. A.6 mit anderer Energieauflösung, als in Abb. 5.11 ergibt sich das gleiche Bild, 24 h nach der Präparation wird eine Bandverbiegung von $190 \text{ meV} \pm 20 \text{ meV}$ bestimmt. In diesem Zustand wird eine Reduzierung der Gesamtintensität aus Abb. 5.24(b) auf ca. 30% ermittelt. Dies ist konsistent mit Emission aus tieferen Schichten, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei diesen kinetischen Energien 7 \AA beträgt, was etwa der Höhe einer Doppellage des Perovskits entspricht [50]. Da während der mehrtägigen DPE-Messungen nach jeweils 24 h die Probe im UHV geheizt wurde, bestimmt man für die mittlere Verschiebung der O $2p$ -Zustände in diesem Zeitraum aus der Anpassung in Abb. 5.24(a) $(0,16 \pm 0,04) \text{ meV}$. Diese Information soll genutzt werden, um die DPE Messungen mit Hilfe der CS-Theorie anhand Gl. (2.20)

zu beschreiben. Abb. 5.25 präsentiert die Summenenergiespektren zu den in Abb. 5.12(b) vorgestellten Messungen bei $h\nu = 25,2$ eV. Bei Mittelung über $|E_{diff}| \leq 5$ eV werden dabei hauptsächlich Paare aus DPE-Prozessen abgebildet. Augerpaare, die sequenziell aus Anregung eines Sr $4p_{3/2}$ -Rumpfniveaus des STO-Substrates entstehen, emittieren achsenparallel bei $E_{kin,1/2} = 1,1$ eV. Solche Paare tragen für $E_{kin,sum} \leq 1,1$ eV + 5 eV = $6,1$ eV zum Summenenergiespektrum in Abb. 5.25 bei, für größere $E_{kin,sum}$ sind nur DPE-Paare zu erwarten. Zur Modellierung der Daten wird eine CDOS aus SPE-Spektren bestimmt. Hierfür werden *in situ* gemessene SPE-Spektren benutzt, die 4 h nach einem UHV-Heizschritt gemessen wurden. Aus Abb. 5.24(a) lässt sich eine Bandverbiegung zu diesem Zeitpunkt von $0,13$ eV relativ zur frischen Präparation bestimmen. Dies entspricht einer Differenz von $+30$ meV relativ zur mittleren Bandverbiegung über 24 h. Abb. 5.25 oben zeigt die CDOS mit $U_{eff} = 0$ eV sowie $U_{eff} = 1,0$ eV zusammen mit dem DPE-Summenenergiespektrum. In Abb. 5.25 unten sind die Ableitungen der Daten von oben berechnet. In beiden Graphen erkennt man eine gute Übereinstimmung zwischen CDOS mit $U_{eff} = 1,0$ eV und den DPE Daten besonders für $E_{kin,sum} \geq 6$ eV. Für kleinere Energien findet man wie für STO und SRO bei $h\nu = 25,2$ eV eine CDOS, die die echten Paare, wegen möglicher Augeremission unterhalb von $6,1$ eV und zunehmenden Sekundärelektronen aus Streuprozessen, unterschätzt. Die hellblau gestrichelte Linie zeigt die lineare Extrapolation der DPE-Intensität aus O $2p$ -O $2p$, die bei $E_{B,sum} = 7,7$ eV beginnt. Diese Energie ist $1,1$ eV höher als die doppelte Bindungsenergie der O $2p$ -Bandkante von $E_B = 3,3$ eV, die 5 h nach einem UHV-Heizschritt in Abb. 5.11(b) bestimmt wurde. Da die CDOS aus SPE-Daten berechnet wurde, die eine effektive Verschiebung der Bandkante relativ zur mittleren Position von $+30$ meV zeigt, kann dies als Korrektur für U_{eff} betrachtet werden. Man erhält für die Paaremission einen korrigierten Wert von $U_{eff} = 1,1$ eV \pm $0,2$ eV in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für O $2p$ -O $2p$ aus SRO und STO. Zwischen Paarbindungsenergien von $7,7$ eV und $5,1$ eV sind hauptsächlich Paare aus O $2p$ und Eu $4f$ zu erwarten. Man findet, dass die CDOS mit $U_{eff} = 1,0$ eV die Intensität dieser Paare überschätzt. Jedoch wurde für Eu $4f$ in Abb. 5.11(c) eine starke Abhängigkeit der Intensität von $h\nu$ gezeigt, weshalb hieraus nicht auf unterschiedliche $|M_{DPE}|$ für O $2p$ -O $2p$ im Vergleich zu O $2p$ -Eu $4f$ geschlossen werden kann. Für $E_{B,sum} \leq 5,1$ eV werden Eu $4f$ -Eu $4f$ erwartet, wenn sie mit dem gleichen U_{eff} angenommen werden wie die anderen Paare. Auch erwartet man hier Paaremission aus den Ti t_{2g} abgeleiteten 2DEG-Zuständen. Da die Eu $4f$ Zustände bei $E_B = 2,1$ eV, wie in Abb. 5.24 gezeigt, durch Oxidation vergleichsweise schnell abnehmen, sind sie in der CDOS kaum zu erkennen. Ti $3d$ abgeleitete 2DEG Zustände besitzen eine noch geringere DOS und sind, wie in STO weder in SPE und damit in der CDOS, noch in den DPE-Daten innerhalb des Rauschens nachweisbar. In Abb. 5.26(a) und (b) sind darüber hinaus die Summenenergiespektren bei $h\nu = 30,0$ eV und $h\nu = 32,4$ eV gezeigt. Genauso wie vorher wurden *in situ* SPE-Spektren in der gleichen Geometrie aufgenommen und anhand Gl. (2.20) die CDOS gebildet. Die SPE-Spektren für Abb. 5.26(a) wurden dabei direkt nach einem UHV-Heizschritt gemessen, während für

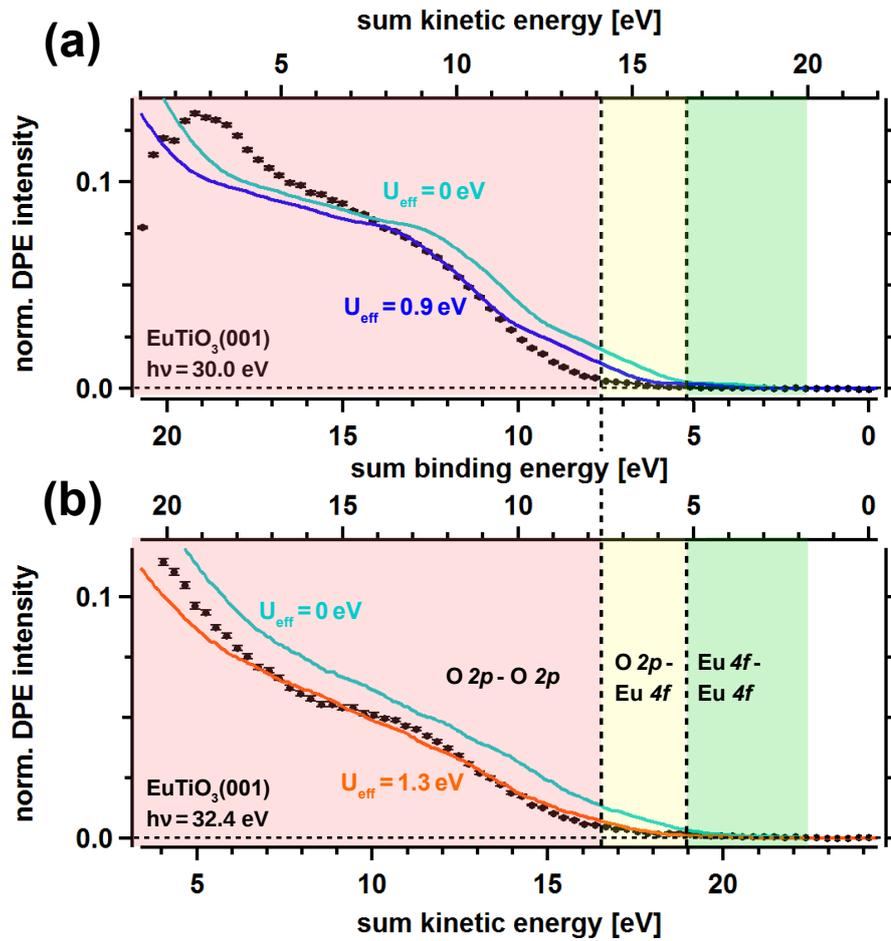


Abb. 5.26: Summenenergiespektren von $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ gemessen bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ (a) und $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ (b) jeweils aus den Daten in Abb. 5.12(d) und Abb. 5.12(f) gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ zusammen mit berechneten CDOS jeweils aus Abb. 5.12(c) und Abb. 5.12(e). Die CDOS wurde mittels CS-Theorie für $U_{eff} = 0 \text{ eV}$ und $U_{eff} = 0,9 \text{ eV}$ (a) und $U_{eff} = 1,3 \text{ eV}$ (b) berechnet.

Abb. 5.26(b) eine Messung 24 h nach dem letzten Heizschritt verwendet wurde. In Abb. A.6 sind dazu zwei SPE-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten miteinander verglichen, wie sie zur Berechnung der CDOS in Abb. 5.26(a) verwendet wurden. Eines wurde direkt nach dem Heizschritt aufgezeichnet und eines 24 h später. Für $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ findet man für $U_{eff} = 0,9 \text{ eV}$ eine gute Übereinstimmung zwischen CDOS und Summenenergiespektren. Die zu Grunde liegenden SPE-Daten sind selbst jedoch gegen das effektive Mittel über 24 h um $+160 \text{ meV}$ verschoben. Für Paaremission erhält man so eine Korrektur von 320 meV und insgesamt $U_{eff} = 1,2 \text{ eV}$. Da die CDOS aus SPE-Daten direkt nach der täglichen Probenpräparation gebildet wurde, ist der Anteil oberflächennaher $\text{Eu}^{2+} 4f$ -Zustände hier maximal. Daraus erschließen sich die vergleichsweise großen Unterschiede zwischen CDOS und Summenenergie-daten für $E_{kin,sum} \geq 11,5 \text{ eV}$.

Hingegen beschreibt die CDOS mit $U_{eff} = 1,3 \text{ eV}$ in Abb. 5.26(b) die Summenenergie-daten über dem gesamten Energiebereich gut. Da die hier verwendeten SPE-Daten 24 h nach dem Heizschritt gemessen wurden, ergibt sich für U_{eff} eine Korrektur bezüglich des Mittelwertes von $-2 \cdot 30 \text{ meV}$ für die Elektronenpaare. Man erhält also für beide Messungen in

Abb. 5.26 insgesamt $U_{eff} = 1,2 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$. In diesem Fall wird ebenfalls die Emission von $O 2p - Eu^{2+} 4f$ gut modelliert.

Schichtdickenabhängige Emission: Bei den verwendeten Primärenergien werden Elektronen aus dem Valenzband zu 90 % aus den ersten 3 bis 4 ML detektiert, die mittlere freie Weglänge beträgt hier 7 \AA . Bei DPE werden jedoch paarweise Elektronen detektiert. Aus einer Abschätzung mittels Lambert - Beer ergibt sich für die mittlere freie Weglänge λ_G eines Elektronenpaares

$$\frac{1}{\lambda_G} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2}, \quad (5.3)$$

wobei λ_1 und λ_2 den mittleren freien Weglängen der beiden einzelnen Elektronen bei ihren jeweiligen kinetischen Energien entsprechen. Für kleine E_{diff} und damit $\lambda_1 \approx \lambda_2$ ist daher $\lambda_G \approx \lambda_1/2$. Bei zunehmend unterschiedlichen freien Weglängen nähert sich λ_G dem kleineren von beiden Werten von unten an. Paaremission in DPE ist daher oberflächensensitiver als SPE bei der gleichen kinetischen Energie. Jedoch ist die Informationstiefe bei den verwendeten $h\nu$ und den vergleichsweise geringen kinetischen Energien nur näherungsweise bekannt. Bei $E_{kin} = 5 \text{ eV}$, wie im Fall der Sr $4p$ Rumpfelektronenemission bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$, beträgt sie für Kupfer 10 bis 15 \AA , wohingegen sie für Al_2O_3 auf 20 bis 30 \AA bestimmt wurde [153, 154]. Man erhält also ein komplexes Profil der Informationstiefe, das die gemessenen 2D- Intensitätsprofile in DPE beeinflusst.

Wenn eines der beiden Elektronen eine geringe kinetische Energie besitzt, ist dessen mittlere freie Weglänge groß. Dann ist der entsprechende Term λ^{-1} in Gl. (5.3) vernachlässigbar. In diesem Fall leitet sich die Informationstiefe in DPE aus der mittleren freien Weglänge des anderen Elektrons ab, das auch $E_{kin,sum}$ dominiert. Demzufolge sind Substratmission aus Sr $4p$ in den SPE- Spektren in Abb. 5.11(a) genauso wie Augerprozesse in DPE in Abb. 5.12 sichtbar. Gleiches gilt für O $2s$ - VV Paaremission aus dem Substrat, die nicht von der aus ETO unterscheidbar ist. Da Rumpfelektronenemission aus Sr $4p$ und O $2s$ jeweils mit Emission aus $Eu^{3+} 5p_{3/2}$ beziehungsweise $Eu^{2+} 5p_{1/2}$ in Superposition ist, sind bei den gleichen Energien in DPE auch daraus resultierende Augerpaare zu erwarten. Auch direkte Paaremission aus dem O $2p$ - Valenzband aus STO ist denkbar. Das O $2p$ - Valenzband in STO in Abb. 5.4 ähnelt jedoch dem von ETO in Abb. 5.11 so stark, dass diese als nur geringfügig beitragend zum Fehler der ermittelten U_{eff} angenommen werden. Es tragen die achsenparallelen Sr $4p$ - und Eu $5p$ - VV Linienprofile der Augerpaaremission daher für $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ für ein Spektrum mit $|E_{diff}| \leq 5 \text{ eV}$ jeweils zwischen $E_{kin,sum} = 5 \text{ eV}$ und $14,1 \text{ eV}$ zu den O $2p$ - O $2p$ Paaren beziehungsweise oberhalb von $E_{kin,sum} = 10,0 \text{ eV}$ zum Untergrund bei.

Bei Messungen mit $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ verschieben die Augerlinien jeweils achsenparallel zu höheren kinetischen Energien. Bei dem Spektrum in Abb. 5.26(b) findet man zwischen $E_{kin,sum} = 8,5 \text{ eV}$ und 13 eV einen breiten Emissionspeak. Dieser lässt sich auf die Sr $4p$ - VV beziehungsweise $Eu^{3+} 5p_{3/2}$ - VV Augerprofile zurückführen. Dieser Aspekt wird in Abs. 5.4.3 vertieft.

Zusammenfassung: In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass auch die Paaremission aus ETO im Rahmen der CS-Theorie beschrieben werden kann [36, 37]. Auch für diesen Perovskit wird eine Emission von $O\ 2p$ - $O\ 2p$ -Zuständen mit einem $U_{eff} = 1,1\text{ eV} \pm 0,2\text{ eV}$ für Anregung $h\nu = 25,2\text{ eV}$ und $U_{eff} = 1,2\text{ eV} \pm 0,2\text{ eV}$ für $h\nu = 30,0\text{ eV}$ und $32,4\text{ eV}$ abgeleitet. Emission von $Eu\ 4f$ - $O\ 2p$ ist ebenfalls nachweisbar, U_{eff} wird ähnlich geschätzt wie für $O\ 2p$ - $O\ 2p$. Es lässt sich wegen der transienten elektronischen Struktur in der Nähe der Oberfläche durch die Modifikation durch Restgasadsorption während der DPE-Messungen jedoch nur näherungsweise beurteilen.

5.4.2 Betrachtungen der Differenzenergie

Im letzten Abschnitt wurden die 2D-Daten der DPE für die verschiedenen Perovskitsysteme auf die Summenenergieachse projiziert und daraus die Paarbindungsenergien mit den aus SPE erwarteten Bindungsenergien verglichen. Darüber hinaus können Paare, die bei der Emission die gleiche Summenenergie besitzen sich aber in ihren jeweiligen kinetischen Energien unterscheiden. Diese werden analysiert, indem Differenzenergiespektren bestimmt werden. Sie werden erzeugt, indem die 2D-Daten in einem Intervall der Summenenergie gemittelt werden. In diesem Abschnitt sollen solche Differenzenergiespektren für STO und SRO vergleichend ausgewertet werden.

5.4.2.1 Paaremission aus $\text{SrTiO}_3(001)$

Für die in Abs. 5.1.3 vorgelegten Ergebnisse an STO wurden Differenzenergiespektren jeweils im „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustand erzeugt und sind für die beiden genutzten Photonenenergien von $h\nu = 25,2\text{ eV}$ und $30,0\text{ eV}$ in Abb. 5.27 dargestellt. Die jeweiligen Spektren für den „no 2DEG“-Zustand wurden, um die Vergleichbarkeit zu ermöglichen, mit dem Verhältnis der Gesamtpaarintensität der beiden Zustände skaliert. Abb. 5.27(a) zeigt oben den Summenenergiebereich in dem Paaremission aus $O\ 2p$ - $O\ 2p$ nur beiträgt, wenn die Wechselwirkung des entstehenden Doppellochs gering ist. Dies wird innerhalb der CS-Theorie anhand Abb. 2.3 berücksichtigt. Auch ist Paaremission unter Erzeugung von Löchern denkbar, die nicht am gleichen Ionenrumpf lokalisiert sind. Für eine Wechselwirkung mit $U_{eff} > 0\text{ eV}$ erwartet man, dass das entstehende Doppelloch im Valenzband zu höheren $E_{B,sum}$ und damit geringeren $E_{kin,sum}$ verschoben ist.

In schwarz sieht man, dass auch oberhalb der ermittelten Kante für $O\ 2p$ - $O\ 2p$ Paaremission stattfindet, die für kleine Differenzenergien ein Intensitätsminimum zeigt. Die wachsende Intensität für hohe E_{diff} lässt sich aus der Zunahme der Paaremission durch Sekundärprozesse für kleine kinetische Energien erklären, also wenn bei hohen $E_{kin,sum}$ gleichzeitig E_{diff} groß ist. Der funktionale Zusammenhang wird ebenfalls für die Metalle in Abb. 4.5 beobachtet. Dort wird die Abbildungsfunktion des Experimentes besprochen. Wegen der Limitierung des Akzeptanzwinkels wird ein Maximum bei $E_{diff} = 0\text{ eV}$ erwartet, das für sinkende $E_{kin,sum}$ beziehungsweise sinkenden Akzeptanzwinkel zunehmend scharf

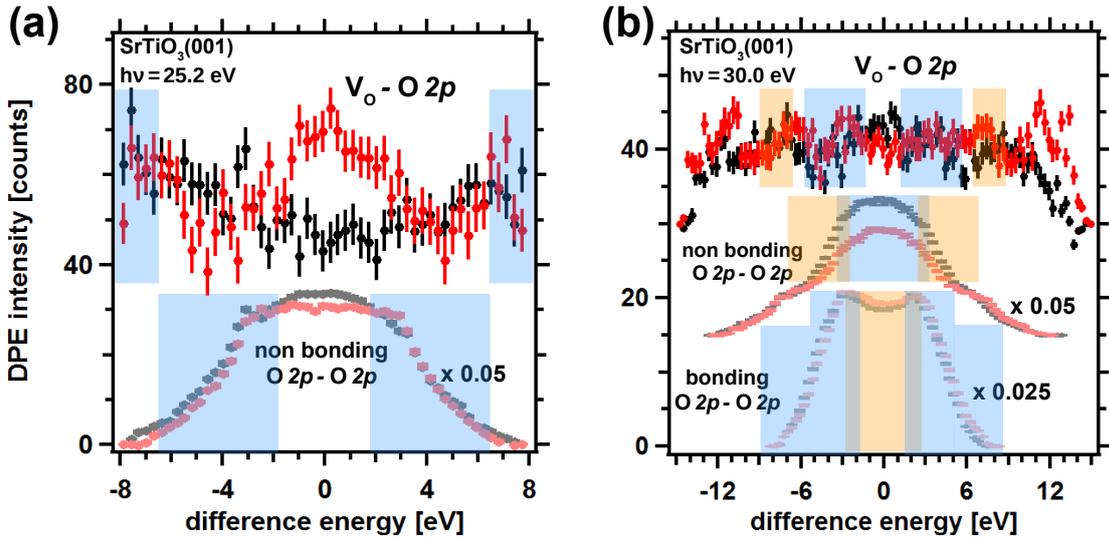


Abb. 5.27: Differenzenergiespektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ im „no 2DEG“ - (schwarz) und „2DEG“ - Zustand (rot) bei (a) $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ und (b) $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ jeweils aus den Daten in Abb. 5.5(c,f) und Abb. 5.6(c,f). Die Spektren sind durch Mittelung über die für die jeweiligen Paare charakteristischen Summenenergien bestimmt. Im „no 2DEG“ - Zustand wird für $V_O - O 2p$ Intensität bei $5,9 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 8,3 \text{ eV}$ ermittelt, für nicht bindende $O 2p - O 2p$ bei $8,3 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 12,8 \text{ eV}$ und für bindende $O 2p - O 2p$ wird Intensität bei $12,8 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 17,3 \text{ eV}$ bestimmt. Für den „2DEG“ - Zustand wird in den Grenzen die durch Bandverbiegung induzierte Bindungsenergieverschiebung von $0,4 \text{ eV}$ relativ zum „no 2DEG“ - Zustand berücksichtigt. Farbige unterlegt sind jeweils mittels Gl. (5.4) berechnete Energiebereiche für Augerpaaremission aus $\text{Sr } 4p$ (hellblau) und $\text{O } 2s$ (gelb).

wird. Das lokale Minimum bei $E_{diff} = 0 \text{ eV}$ ist also ein Hinweis auf Paare, die nicht durch Mehrfachstreuung entstehen [54]. Außerdem findet man für STO bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ auch Emission aus dem $\text{Sr } 4p_{3/2}$ - Rumpfniveau bei niedrigen kinetischen Energien. Hierbei lässt sich aus der Definition der Summen- und Differenzenergie der Paare der Zusammenhang

$$|E_{diff}| = |E_{kin,sum} - 2 \cdot E_{kin,core}| \quad (5.4)$$

ableiten, der angibt, bei welcher Differenzenergie ein achsenparalleles Augerprofil zum Spektrum beiträgt. Dies hängt zum einen vom Integrationsintervall über $E_{kin,sum}$ und zum anderen von der kinetischen Energie $E_{kin,core}$ des primären Photoelektrons des Augerzerfalls ab. Das $\text{Sr } 4p_{3/2}$ - Rumpfniveau emittiert bei $E_{kin,core} = (1,1 \pm 0,2) \text{ eV}$, wie Abs. 5.4.3 zeigt. Das resultierende Linienprofil der Augeremission trägt in Abb. 5.27(a) oben bei $E_{B,sum} = 8,3 \text{ eV}$ also $E_{kin,sum} = 8,6 \text{ eV}$ ab $E_{diff} \approx 6,4 \text{ eV}$ bei. Das entsprechende Energieintervall, in dem Augeremission unter Annahme einer scharfen Rumpfemissionslinie erwartet wird, ist in Abb. 5.27 hellblau unterlegt. Wie bereits anhand von Abb. 5.13 eingeführt, findet man im starken Kontrast hierzu im „2DEG“ - Zustand ein Maximum für Paaremission aus $V_O - O 2p$ bei $E_{diff} = 0 \text{ eV}$, sowie Maxima für hohe E_{diff} , die genauso wie die Intensität im „no 2DEG“ - Zustand aus Auger- und Sekundärprozessen am Rand der 2D-Spektren entsteht. Hieran wird zum ersten Mal korrelationsinduzierte Paaremission unter Beteiligung von Defektzuständen nachgewiesen. Es bestehen deutliche Unterschiede in deren

Emissionsverhalten im Vergleich zur Paaremission aus Metallen, wie an O/Ru(0001) und Ag(001) in Abb. 4.5 gezeigt wurde und Abb. 5.28 für das nicht metallische Perovskit SRO in Abs. 5.4.2.2 zeigt. Eine theoretische Beschreibung dieses Verhaltens ist nur unter sehr hohem Rechenaufwand für einfache Materialsysteme möglich und liefert teilweise komplexe Spektren, die mit der derzeitigen experimentellen Auflösung kaum nachzuvollziehen sind [27, 30]. Jedoch sind theoretische Studien der ternären Oxide und das Verhalten von Defektzuständen in ihnen deutlich aufwendiger.

Für geringere $E_{kin,sum}$ zwischen 4,1 eV und 8,6 eV findet man in Abb. 5.7(a) eine stärkere Emission aus dem „no 2DEG“ - als aus dem „2DEG“ - Zustand. Dies ist charakteristisch für die Emission von nicht bindenden O $2p$ - O $2p$ - Paaren. Deren CDOS aus SPE im „2DEG“ - Zustand in Abb. 5.13(a) ist ebenfalls geringer. Als Konsequenz ist die Intensität in Abb. 5.27(a) unten im „2DEG“ - geringer als im „no 2DEG“ - Zustand. Man erkennt eine weitgehend ähnliche Differenzenergieabhängigkeit für beide Zustände. Die geringen Unterschiede für $|E_{diff}| \leq 3$ eV ergeben sich aus den Beiträgen der Sr $4p_{3/2}$ - VV Augerlinien. Sie tragen nach Gl. (5.4) bei $E_{B,sum} = 12,8$ eV ($E_{kin,sum} = 4,1$ eV) für $|E_{diff}| \geq 1,9$ eV zum Differenzspektrum bei und sind hellblau markiert. Auch sind Unterschiede in dem Relaxationsprozess aus dem Valenzband zur Erzeugung des Augerelektrons für bindende und nichtbindenden O $2p$ - Anteile denkbar. Darüber hinaus verschiebt auch die Sr $4p_{3/2}$ Emissionslinie mit der Bandverbiegung zu niedrigeren kinetischen Energien im „2DEG“ - Zustand relativ zum „no 2DEG“ - Zustand. Damit verschiebt die Augerpaaremission wegen Gl. (5.4) zu höheren E_{diff} . Insgesamt findet man ein Intensitätsmaximum bei $E_{diff} = 0$ eV, was zum einen, wie anhand von Abb. 4.5(e,f) gezeigt, aus den kinematischen Randbedingungen des Paaremissionsprozesses und aus der Zunahme von Sekundärprozessen bei niedrigen kinetischen Energien folgt. Zum anderen trägt die Augeremission, wie im weiteren Verlauf gezeigt wird, maßgeblich zum Profil der Differenzspektren bei.

Betrachtet man die Differenzspektren für $h\nu = 30,0$ eV in Abb. 5.27(b) bei den gleichen Paarbindungsenergien wie in (a), stellt man mehrere Unterschiede fest. Im Bereich der Emission von V_O - O $2p$ wird in beiden Probenzuständen ein Plateau bei $E_{diff} = 0$ eV gemessen. Dies ist durch die beiden Sr $4p$ Augerprofile in Superposition mit DPE - Paaren zu erklären. Die entsprechenden Energiebereiche sind hellblau markiert. Diese Augerpaare besitzen, wie in Abs. 5.4.1.1 hergeleitet, eine geringere Verschiebung in U_{eff} als Paare aus direkter DPE. Obwohl sie unter Erzeugung eines O $2p$ - O $2p$ Doppellochs entstehen, besitzt der Zustand daher Paarbindungsenergien im Bereich von V_O - O $2p$. Der breite Doppelpeak, der in den Augerspektren in Abs. 5.4.3 weiter diskutiert wird, trägt mit $E_{kin,core} = 5,9$ eV für Sr $4p_{3/2}$ beziehungsweise $E_{kin,core} = 5,1$ eV für Sr $4p_{1/2}$ zu den Spektren bei. Damit ergibt sich in den Differenzenergiespektren in Abb. 5.27(b) oben im „2DEG“ - Zustand ab $|E_{diff}| \approx 1,2$ eV beziehungsweise $|E_{diff}| \approx 2,8$ eV nach Gl. (5.4) ein Beitrag. O $2s$ - VV bei $E_{kin,core} = 3,1$ eV trägt um $|E_{diff}| \approx 6,8$ eV bei. Dieser Energiebereich ist gelb unterlegt. Bei diesen Differenzenergien sind in Abb. 5.27(b) oben entsprechend Intensitätserhöhungen zu beobachten. Die Maxima für $|E_{diff}| \geq 11$ eV hingegen sind durch verstärkte niederenerge-

tische Sekundärelektronen am Rand des 2D-Spektrums zu erklären.

Für die nicht bindenden O $2p$ -Paare in der Mitte in Abb. 5.27(b) findet man ein ähnliches Verhalten wie in den Differenzenergiespektren links. Auch hier lässt sich für die Obergrenze von $E_{B,sum} = 12,8$ eV (also die Untergrenze von $E_{kin,sum} = 8,9$ eV) die Differenzenergie bestimmen, bei der Augerprofile zum Differenzspektrum beitragen. Für Sr $4p_{3/2}$ -VV ist das $|E_{diff}| \leq 3,3$ eV, für Sr $4p_{1/2}$ -VV $|E_{diff}| \leq 2,8$ eV und für O $2s$ -VV $2,3$ eV $\leq |E_{diff}| \leq 6,8$ eV. Auch bei dieser Photonenenergie tragen die Augerprofile also praktisch für alle $|E_{diff}| \leq 6,8$ eV bei und erklären die gefundenen Differenzenergieabhängigkeiten. Bei $|E_{diff}| = 8$ eV ist ein weiteres lokales Intensitätsmaximum zu beobachten, das als Resultat der Untergrenze $E_{kin,sum} = 8,9$ eV entsteht, da Paare keine größere Differenzenergie als ihre Summenenergie haben können. Eine analoge Analyse ist im Energiebereich bindender O $2p$ -O $2p$ möglich. Hier ist die Intensität im „2DEG“-Zustand höher. Auch in SPE in Abb. 5.4(a) ist die Emission der bindenden O $2p$ gegenüber dem „no 2DEG“-Zustand erhöht. Die asymmetrischen Intensitätsmaxima bei $|E_{diff}| = 3$ eV lassen sich analog zu oben aus dem Beitrag von O $2s$ -VV in diesem Fall für $|E_{diff}| \leq 2,7$ eV erklären. Er wird überlagert durch Augeremission von Sr $4p_{3/2}$ -VV bei $|E_{diff}| \geq 3,3$ eV und Sr $4p_{1/2}$ -VV bei $|E_{diff}| \geq 1,7$ eV.

Welche Differenzenergieverteilung die direkten DPE-Paare aus nicht bindenden O $2p$ zeigen, lässt sich bei der genutzten Photonenenergie daher nicht eindeutig bestimmen. Bei steigenden Photonenenergien steigt sowohl $E_{kin,sum}^{max}$ also auch $E_{kin,core}$ gleichermaßen, weshalb Augerprofile nach Gl. (5.4) für große $|E_{diff}|$ zu den Differenzenergiespektren beitragen. Weitere Untersuchungen mit höheren Photonenenergien sind für eine klare Trennung notwendig.

5.4.2.2 Paaremission aus Ti-dotiertem Sr₂RuO₄(001)

Für SRO sind in Abb. 5.28 Differenzenergiespektren bei $h\nu = 25,2$ eV und $30,0$ eV präsentiert. SRO besitzt im Kontrast zu STO Ru $4d$ Zustände knapp unterhalb der Fermikante, aus denen, wie in Abs. 5.4.1.2 diskutiert ist, ebenfalls Paaremission stattfindet. Für die jeweiligen Summenenergiebereiche, die farbige in Abb. 5.22 markiert sind und in denen überwiegend Emission aus nicht bindenden O $2p$ -O $2p$ -, Ru $4d$ -O $2p$ - oder Ru $4d$ -Ru $4d$ -Zuständen stattfindet, können Differenzenergiespektren bestimmt werden. Im Gegensatz zu STO findet man hier auch oberhalb des O $2p$ -Bandes Paarintensität, die nicht aus Fehlstellen und Dotierung abgeleitet ist, sondern aus Emission aus dem Valenzband resultiert. Für Ru $4d$ -Ru $4d$ ist in Abb. 5.28(a) oben keine Differenzenergieabhängigkeit der Paarintensität bei $|E_{diff}| \leq 8$ eV nachzuweisen. Bei großen $|E_{diff}|$ dagegen findet man Intensitätsmaxima, die auf Emission durch Augerprozesse aus Sr $4p_{1/2}$ hier bei $E_{kin,core} = 1,7$ eV und Sr $4p_{3/2}$ bei $E_{kin,core} = 2,7$ eV zurückzuführen sind, wie anhand Abb. 5.9(a) dargelegt ist. Aus Gl. (5.4) ergibt sich jeweils ein Beitrag der Augerlinien im Differenzspektrum ab $|E_{diff}| = 10,1$ eV und $|E_{diff}| = 8,1$ eV. Die jeweiligen Energiebereiche in denen Augerpaare aus Sr $4p$ beitragen, sind hellblau markiert. Die Bereiche entsprechen den Positionen der Intensitätsmaxima in Abb. 5.28(a) oben. Für den Emissionsbereich von Ru $4d$ -O $2p$ errechnet man einen Beitrag

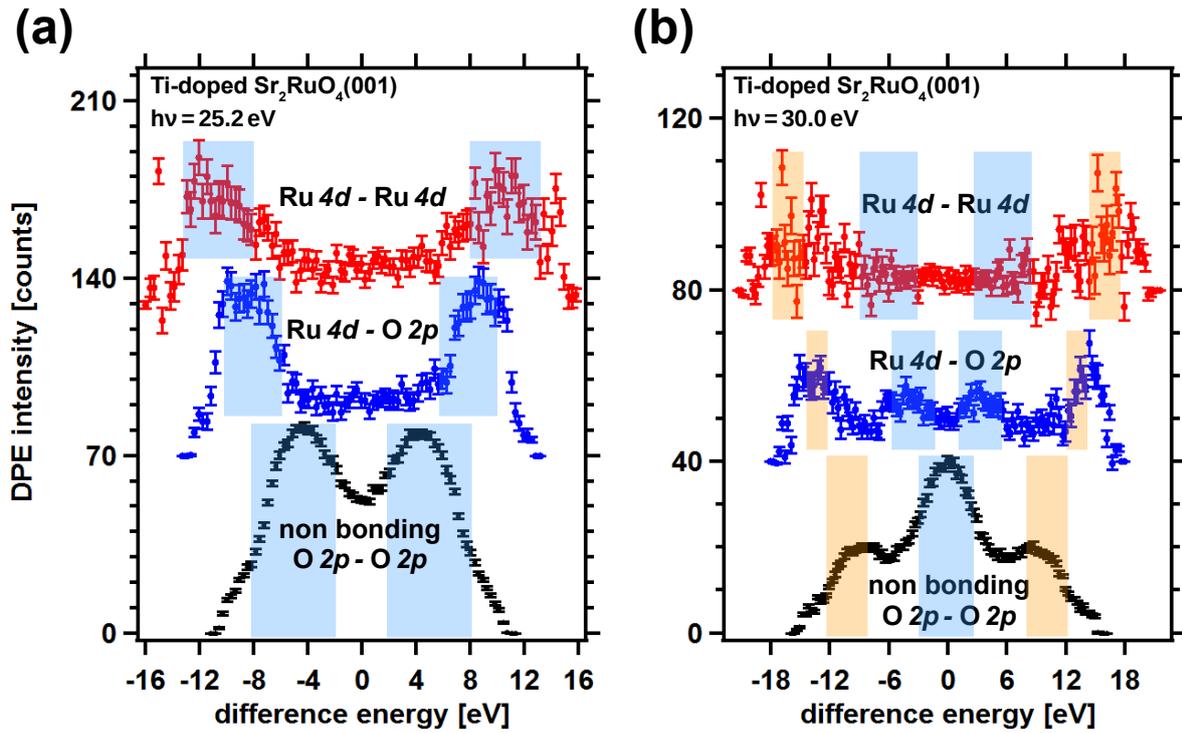


Abb. 5.28: Differenzenergiespektren von $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ bei (a) $h\nu = 25,2$ eV und (b) $h\nu = 30,0$ eV jeweils mit $\vec{E} \parallel \vec{k}_x$ aus den Daten in Abb. 5.10(b) und (d). Die Spektren wurden durch Mittelung über die für die jeweiligen Paare charakteristischen Summenenergien bestimmt. Für Ru 4d - Ru 4d ist $0 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 3,4 \text{ eV}$, für Ru 4d - O 2p $3,4 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 5,4 \text{ eV}$ und für O 2p - O 2p ist $5,4 \text{ eV} \leq E_{B,sum} \leq 9,4 \text{ eV}$ in Analogie zu Abb. 5.20 gewählt. Energiebereiche der Augerpaaremission sind wie in Abb. 5.27 farbig markiert.

der Zustände jeweils ab $|E_{diff}| = 8,1$ eV und $|E_{diff}| = 6,1$ eV, ebenfalls in Übereinstimmung mit den Maxima im mittleren Spektrum in Abb. 5.28(a). Auch hier zeigen Paare aus DPE für kleine Differenzenergien ein breites Minimum. Zuletzt erhält man für Paare aus O 2p - O 2p, deren Summenenergie nochmals bis zu 4 eV geringer ist als die der Ru 4d - O 2p - Paare, Beiträge aus Augeremission nach Gl. (5.4) ab $|E_{diff}| = 4,1$ eV und $|E_{diff}| = 2,1$ eV. Dies ist in Abb. 5.28(a) unten verdeutlicht. Für die Anregung mit $h\nu = 30,0$ eV ist die analoge Betrachtung der Differenzenergiespektren in Abb. 5.28(b) durchgeführt. Weil hier $h\nu$ um 4,8 eV höher ist als in den vorherigen Überlegungen, verschieben die Paaremissionsgrenzen der jeweiligen Zustände bei gleichen $E_{B,sum}$ um diesen Betrag zu höheren $E_{kin,sum}$. Aber auch die Emissionslinien der Rumpfniveaus $E_{kin,core}$ verschieben genauso. Es ergeben sich in Abb. 5.28(b) oben aus Gl. (5.4) Beiträge durch Sr 4p_{1/2}- und Sr 4p_{3/2}- VV - Augerübergänge bei jeweils $|E_{diff}| = 5,3$ und 3,3 eV. Beiträge durch O 2s - VV - Übergänge mit $E_{kin,core} = 2,1$ eV ab $|E_{diff}| = 14,1$ eV sind gelb unterlegt. Für Paaremission aus Ru 4d - O 2p ist Emission aus Sr 4p_{1/2}-, Sr 4p_{3/2}- und O 2s - VV jeweils ab $|E_{diff}| = 3,3$ eV, 1,3 eV und 12,1 eV bestimmt. Für Paare aus nicht bindenden O 2p - Zuständen findet Emission unter Beteiligung von Sr 4p_{1/2} nach Gl. (5.4) für $|E_{diff}| \leq 3,3$ eV und von Sr 4p_{3/2} für $|E_{diff}| \leq 2,7$ eV statt. Daraus resultiert das Intensitätsmaxima bei $E_{diff} = 0$ eV. Hingegen emittieren O 2s - VV bei $|E_{diff}|$ zwischen 8,1 und 12,1 eV, was in Abb. 5.28(b) unten zu

sehen ist.

Diese Betrachtungen unterstreichen die Ergebnisse, die anhand Abb. 5.22 gefunden wurden. Man findet in den verschiedenen Differenzenergiespektren für Paare aus unterschiedlichen Zuständen des Valenzbandes Anteile von Augerpaaren und Paaren aus DPE. Während für DPE-Paare die Paarintensität in den Differenzschnitten vergleichsweise wenig Abhängigkeit von E_{diff} zeigt, treten Augerlinien wegen ihrer intrinsischen Breiten und wegen ihres achsenparallelen Intensitätsprofils als Intensitätsmaxima in den Spektren auf. So enthält ein Summenenergiespektrum der 2D-Daten gemessen an SRO mit $h\nu = 25,2$ eV kaum signifikante Beiträge durch Augeremission. Die Summenenergiespektren gemittelt über $|E_{diff}| \leq 5$ eV und $|E_{diff}| \leq 1$ eV in Abb. A.8 unterscheiden sich im betrachteten Energiebereich $E_{B,sum}$ nur im Rahmen der Messgenauigkeit. Es wird demzufolge anhand Abb. 5.16 $U_{eff} = 1,2$ eV im Vergleich mit der CDOS aus Gl. (2.20) nach der CS-Theorie bestimmt. Genauso ist bei $h\nu = 30,0$ eV im Summenenergiebereich der Ru 4d-Ru 4d und Ru 4d-O 2p Emission zwar Intensität aus Augerprozessen zu erkennen, jedoch haben diese in den Summenenergiespektren, wie anhand Abb. 5.22 und Abb. A.9 zu sehen, keinen signifikanten Beitrag. Dies ist durch den überproportional großen Anteil an DPE-Intensität in diesem Energieintervall zu begründen. Ein anderes Verhalten findet man nur für Summenenergieschnitte mit $|E_{diff}| \leq 1$ eV im Bereich der O 2p-O 2p Emission. Hier ist das Signal aus Sr 4p_{1/2}- und Sr 4p_{3/2}-VV Paaremission in Abb. 5.28(b) unten dominant. Als Konsequenz findet man in der Summenenergieabhängigkeit in diesem Bereich in Abb. 5.22 eine Beschreibung mit reduziertem $U_{eff} = 0,5$ eV, genauso wie für STO anhand Abb. 5.17 diskutiert wird. Wählt man einen breiteren Bereich zur Mittelung oder schließt man die Intensität $|E_{diff}| \leq 1$ eV aus, erhält man im Wesentlichen eine Beschreibung mit $U_{eff} = 1,2$ eV in Abb. 5.22 beziehungsweise für noch breitere Bereiche von E_{diff} sogar $U_{eff} = 1,3$ eV in Abb. A.9. Es lässt sich insgesamt approximativ das Verhalten der direkten DPE-Paare mit $U_{eff} = 1,2$ eV gut modellieren. Da im Bereich zentraler Schnitte eine Superposition von direkter DPE und Augeremission vorliegt, deren jeweilige Beiträge jedoch schlecht abgeschätzt werden können, ist eine Beschreibung von Augerpaaremission unter Beteiligung von Sr 4p_{1/2} und Sr 4p_{3/2} mit $U_{eff} \leq 0,5$ eV anzunehmen.

5.4.3 Augerpaaremission

In den letzten Abschnitten wurde eine Beschreibung der Paarintensität durch Projektion der 2D-Spektren auf die Summen- beziehungsweise Differenzenergieachse vorgenommen. Neben direkten DPE-Paaren, deren Energie ebenfalls paarweise erhalten ist, existieren in den gemessenen Spektren an Perovskiten jedoch auch verschiedene Augerlinien in Superposition mit den direkten DPE-Paaren. Die hier gefundenen Augerprofile sind ausnahmslos achsenparallel. Als solche sind sie als sequentielle Prozesse zu betrachten, wie in Abs. 2.1.3 am Beispiel eines XPS-Spektrums von STO diskutiert ist. Solche Augerprofile sind ebenfalls durch die CS-Theorie und eine CDOS wie in Gl. (2.20) zu beschreiben. Ihre Darstellung muss allerdings in Spektren entlang E_1 oder E_2 erfolgen [36, 37].

Experimentell wurde die Emission unter Beteiligung des O 2s Rumpfzustandes in einem Koinzidenzexperiment erstmals von Fairchild *et al.* nachgewiesen [18]. Diese nutzten niederenergetische Positronen, die durch Annihilation in TiO₂ ein Loch in O 2s erzeugen können. Die daraus folgende Elektronenemission aus dem Valenzband als Augerprozess konnte von ihnen nachgewiesen und ein Augerprofil bestimmt werden. Die Autoren begründen die anspruchsvolle Messung dieses Übergangs durch den bei SPE überproportional hohen Anteil von niederenergetischen Elektronen, die bei den gleichen kinetischen Energien emittiert werden wie die Augerelektronen. Wegen der geringen Bindungsenergie des O 2s im Bereich von 22 eV bis 24 eV und den meist vergleichsweise energetisch breiten Valenzbändern besitzt ein solches LVV - Augerelektron geringe kinetische Energie und folgt der Verteilung einer breiten CDOS des Doppelloch - Endzustandes im Valenzband. Als Konsequenz sind sie nur schwer vom niederenergetischen Untergrund in SPE zu unterscheiden. Durch Anregung mittels Positron - Annihilation wird dieser Sekundärelektronenuntergrund jedoch unterdrückt. In ähnlicher Weise macht man sich in DPE - Experimenten zu nutze, dass der Einzelelektronen - Sekundärelektronenuntergrund unterdrückt wird. Dies ist eine Konsequenz der Detektion von Elektronenpaaren. Da Augerprozesse als Resultat von SPE stattfinden, liegt das Augerelektron auf einem Untergrund aus gestreuten Einzelelektronen. Dagegen werden in Koinzidenzexperimenten hauptsächlich Elektronenpaare detektiert, wozu auch Augerpaare zählen. Daher heben sich solche Paare viel stärker vom Sekundärelektronenuntergrund ab, der bei DPE - Messungen mit der Anzahl der Paare skaliert und nicht mit der Anzahl der SPE - Ereignisse.

Neben Augerprozessen unter Beteiligung von O 2s findet man im Fall der Perovskite jedoch weitere achsenparallele Profile, die sich auf Primäremission aus Sr 4p_{1/2}, Sr 4p_{3/2} und Eu 5p_{3/2} zurückführen lassen, deren Existenz hier erstmals experimentell festgestellt wird. Aus den SPE - Experimenten an SrTiO₃ in Abb. 5.4(a) findet man, wie anhand der Literatur in Abb. 5.1(g), Emission aus O 2s bei $E_B = 22,9$ eV, Sr 4p_{1/2} bei $E_B = 20,9$ eV und Sr 4p_{3/2} bei $E_B = 20,1$ eV [56]. Bei $h\nu = 25,2$ eV ist unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit und den Limitierungen der Detektionseffizienz bei kleinsten kinetischen Energien damit nur SPE aus Sr 4p_{3/2} bei $E_{kin,core} = 1,1$ eV zu erwarten. Als Folge des Prozesses entsteht ein Loch in Sr 4p_{3/2}, das durch Rekombination aus dem Valenzband gefüllt werden kann. Die Differenzenergie kann dabei radiativ abgegeben werden oder zur Emission eines Augerelektrons führen. Wie in Abs. 2.1.3 diskutiert, ist die Energie des Rumpfelektrons in SPE dabei gut definiert, während die Energie des Augerelektrons praktisch durch die Faltung des Valenzbandes gegeben und damit sehr breit verteilt ist. Durch die Paardetektion werden das Rumpf- sowie das Augerelektron detektiert, wobei bei $E_1 = E_2 = E_{kin,core}$ nicht unterschieden werden kann, welches Elektron in welchem Teil des sequenziellen Prozesses entstanden ist. An den Schnittpunkten zweier Augerprofile erwartet man demzufolge Intensitätserhöhungen, weil sich hier beide Augerlinien permutativ überlagern. In Abb. 5.29(a) sind die Linienprofile des Sr 4p_{3/2} - VV Augerzerfalls gezeigt. Man erhält sie, indem man man die kinetische Energie eines der Detektoren aus den 2D - Daten in Abb. 5.5(c) fest wählt

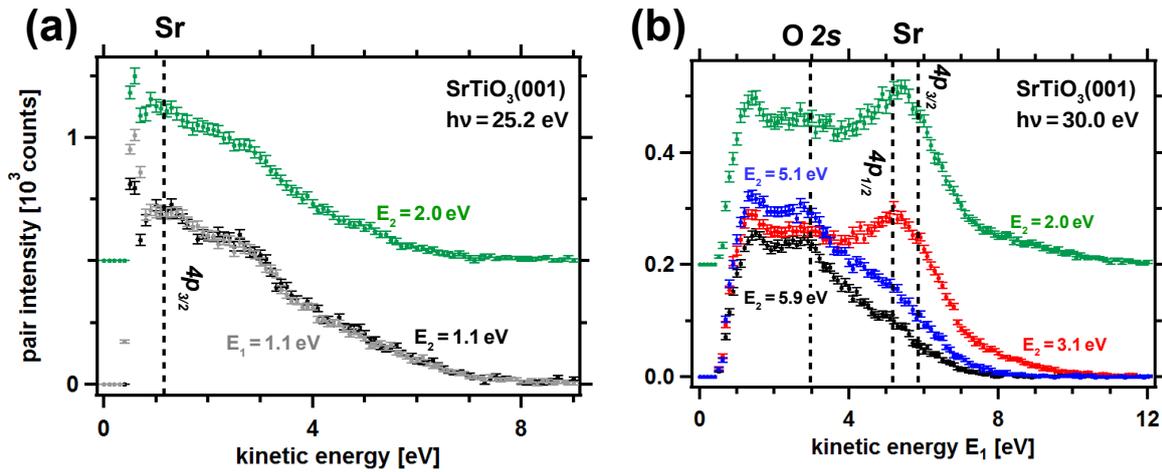


Abb. 5.29: Achsenparallele Linienprofile von $\text{SrTiO}_3(001)$ im „no 2DEG“-Zustand bei (a) $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ und (b) $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ jeweils aus den Daten in Abb. 5.5(c) und Abb. 5.6(c). Linienprofile wurden über eine Breite von $\pm 0,5 \text{ eV}$ um die jeweiligen angegebenen kinetischen Energien bestimmt. In dunkelgrün ist jeweils bei $E_2 = 2 \text{ eV}$ keine Primäremission aus einem Rumpfniveau zu erwarten. Die jeweiligen anderen kinetischen Energien entsprechen denen von SPE-Übergängen aus den verschiedenen Rumpfniveaus von SrTiO_3 und sind damit charakteristisch für Auger Paaremissionsprozesse.

und die DPE-Intensität in Abhängigkeit der verbleibenden Energiekoordinate aufträgt. Die graue und schwarze Kurve sind daher Linienprofile mit hohem Anteil von Sr $4p_{3/2}$ -VV Paaren. Sie zeigen ein Maximum um $E_{kin} = 1,1 \text{ eV}$, weil sich dort die beiden gezeigten Profile in 2D überlagern. Für $E_{kin} \approx 3,0 \text{ eV}$ erkennt man eine Anstiegsänderung, die als Messartefakt in allen Spektren existiert. Es wird mit der Konvertierung der mehrdeutigen Ereignisse für sehr geringe kinetische Energien in Verbindung gebracht, die in Abs. 3.1.2 besprochen wird [91]. Diese monotone Erhöhung im Untergrund erzeugt jedoch keine Extrema in der Intensität. Zum Vergleich wird bei $E_2 = 2,0 \text{ eV}$ in grün ein Linienprofil gezeigt, bei dem es sich nicht um ein Augerprofil handelt, da diese kinetische Energie keinem Rumpfniveau entspricht. Auch dieses schneidet in 2D das dazu senkrecht verlaufende Sr $4p_{3/2}$ -VV Augerprofil bei $E_{kin} = 1,1 \text{ eV}$, weshalb dort ein Intensitätsmaximum zu sehen ist. Außerhalb dieser Energie erwartet man jedoch ausschließlich direkte DPE-Paare. Es lässt sich hieran bereits erkennen, dass DPE- und Augerpaare im Wesentlichen das gleiche Emissionsprofil zeigen. Beide erzeugen den gleichen Doppellochendzustand im Valenzband. Der im Wesentlichen strukturlosen und breiten Energieabhängigkeit der CDOS folgen beide Prozesse und sind daher kaum von einander zu unterscheiden. R. Gotter *et al.* zeigten in diesem Zusammenhang, dass sich magnetische Eigenschaften einer Probe in Auger-Photoelektron-Koinzidenzspektroskopie untersuchen lassen [40–42]. Sie wiesen nach, dass sich aus der Winkelabhängigkeit der Augerpaaremission auf die lokale magnetische Ordnung der Probe zurückschließen lässt. Abgesehen davon ist bei freier Wahl der Lichtpolarisation und höheren Photonenenergien zur klareren Trennung vom niedereenergetischen Untergrund eine selektive Anregung von DPE und Rumpfniveau-Augers denkbar.

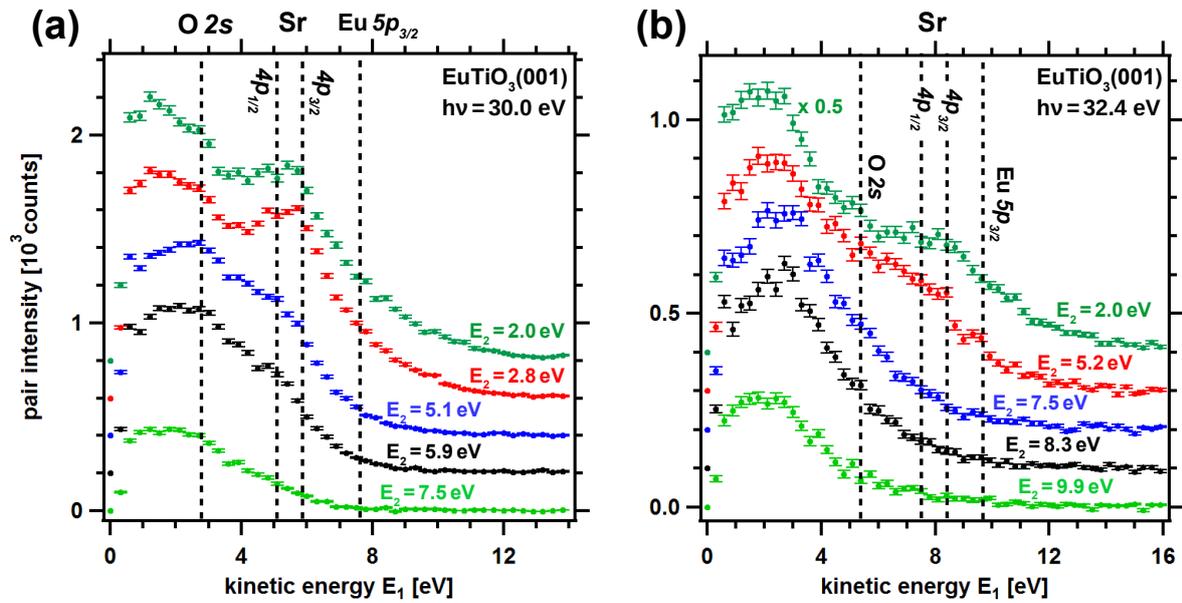


Abb. 5.30: Achsenparallele Linienprofile von $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei (a) $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ und (b) $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ jeweils aus den Daten in Abb. 5.12(d) und Abb. 5.12(f). Linienprofile wurden über eine Breite von $\pm 0,5 \text{ eV}$ um die jeweiligen angegebenen kinetischen Energien bestimmt. In dunkelgrün ist jeweils bei $E_2 = 2 \text{ eV}$ keine Primäremission aus einem Rumpfniveau zu erwarten. Die jeweiligen anderen kinetischen Energien entsprechen denen von SPE-Übergängen aus den verschiedenen Rumpfniveaus von $\text{Eu } 5p$, $\text{Sr } 4p_{1/2}$, $\text{Sr } 4p_{3/2}$ und $\text{O } 2s$ und sind charakteristisch für Auger Paaremissionsprozesse.

Für Anregung mit $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ ist neben der Emission aus $\text{Sr } 4p_{3/2}$ bei $E_{kin,core} = 5,9 \text{ eV}$ auch Emission aus $\text{Sr } 4p_{1/2}$ bei $E_{kin,core} = 5,1 \text{ eV}$ und $\text{O } 2s$ bei $E_{kin,core} = 3,1 \text{ eV}$ zu erwarten [56]. Bei den jeweiligen Energien sind in Abb. 5.29(b) aus dem Spektrum in Abb. 5.6(c) horizontale Augerprofile extrahiert und mit einem verglichen, das bei $E_2 = 2,0 \text{ eV}$ keine primäre Emission von Elektronen aus Rumpfniveaus enthält. Wieder findet man an den jeweiligen Kreuzungspunkten, an denen E_1 der Energie eines der Rumpfniveaus $E_{kin,core}$ entspricht, Intensitätsmaxima. Mit zunehmender Energie E_2 ist außerdem eine Abnahme der Intensität bei großen kinetischen Energien zu beobachten. Dies lässt sich zum einen durch vermehrte Emission als Folge von Sekundärprozessen erklären, solange eine der beiden kinetischen Energien des Elektronenpaares klein ist. Zum anderen zeigen die CDOS, die für STO in Abb. 5.13(b) gezeigt sind, eine breite Anstiegsflanke. Die Zustandsdichte nimmt für wachsende Summenenergien ab, was insbesondere gilt, wenn E_1 und E_2 gleichzeitig groß sind. Dieser Zusammenhang ist anschaulich in Abb. 2.3 verdeutlicht. Bildet man die Konvolution zweier Rechteckfunktionen der Breite a , so ergibt sich eine Dreiecksfunktion mit einer Flanke der Breite $2a$.

Im Vergleich dazu sind die Augerprofile für 6 ML $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ aus den Ergebnissen in Abb. 5.12 für $h\nu = 30,0$ und $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ in Abb. 5.30 präsentiert. Bei Anregung mit $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ ist neben der Emission aus dem Substrat, analog zur Diskussion vorher an STO, auch Emission aus $\text{Eu}^{2+} 5p_{3/2}$ bei Bindungsenergien von $18,5 \text{ eV}$ also kinetischen Energien der emittierten Rumpfelektronen von $E_{kin,core} = 7,5 \text{ eV}$ sowie

$\text{Eu}^{2+} 5p_{1/2}$ bei $E_B = 23 \text{ eV}$ also $E_{kin,core} = 3 \text{ eV}$ in Superposition mit $\text{O } 2s$ zu finden [145, 146]. Da das oberflächennahe Europium während der Messung auch als Eu^{3+} vorliegt ist auch Augeremission durch $\text{Eu}^{3+} 5p_{3/2}$ bei $E_B = 21,5 \text{ eV}$ also $E_{kin,core} = 4,5 \text{ eV}$ zu erwarten. Für die jeweiligen Energien sind Linienprofile in Abb. 5.30 gezeigt. Da die Superposition der verschiedenen $\text{Eu } 5p$ -Linien mit $\text{Sr } 4p$ und $\text{O } 2s$ nicht aufgelöst werden kann, sind diese hier nicht gesondert betrachtet. Man findet auch in diesen Spektren analog zu den Überlegungen anhand Abb. 5.29 signifikante Intensitätsmaxima bei Energien E_1 , bei denen sich Augerprofile überlagern. Und ebenfalls wird für $E_1 = 2 \text{ eV}$ ein Linienprofil gezeigt, bei dem keine primäre Anregung eines Rumpfniveaus stattfindet. Die Ähnlichkeit der Spektren spiegelt wieder, dass ein Doppellochendzustand, wie er durch die CDOS zu erwarten ist, auch hier für Augerpaare und DPE in einem ähnlichen Spektrum resultiert.

Abb. 5.30(b) zeigt die Augerprofile für $h\nu = 32,4 \text{ eV}$ zum Vergleich. Trotz der größeren Fehlerbalken erkennt man, dass die jeweiligen Intensitätsmaxima, bei denen sich Augerprofile kreuzen, um die Differenz der Photonenenergien von $2,4 \text{ eV}$ zu höheren kinetischen Energien verschieben. Zusätzlich wird die Emission aus $\text{Eu}^{3+} 5p_{3/2}$ bei $E_B \approx 26 \text{ eV}$ als Intensitätsanstieg bei $E_{kin} = 3 \text{ eV}$ beobachtet. Jedoch ist wie vorher besprochen bei diesen kinetischen Energien ebenfalls eine Erhöhung des Untergrundes als Messartefakt gesehen worden.

Zusammenfassung In diesem Abschnitt wurden die achsenparallelen Linienprofile ausgewertet, bei denen die jeweilige kinetische Energie des zweiten Elektrons des Paares der Energie eines Rumpfelektrons entspricht. In diesen Profilen findet man in Übereinstimmung mit den SPE-Daten $\text{O } 2s$ -VV Paaremission sowie erstmals die Signaturen von den Augerzerfällen eines Lochs in $\text{Sr } 4p$ und $\text{Eu } 5p$. Die Linienprofile mit hohem Anteil an Augerpaaren unterscheiden sich nur wenig von Profilen, deren Energie keiner primären Rumpfelektronenemission entspricht, die also hauptsächlich DPE-Paare abbilden. Dies verdeutlicht, dass aus Augerprozessen resultierende Doppellochendzustände im Valenzband die gleichen sind wie bei direkter Paaremission. Beide Prozesse sind durch die CS-Theorie für schwach korrelierte Elektronen modellierbar [36, 37].

6. Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wird ein Messaufbau vorgestellt, in dem hohe Harmonische eines MHz-Lasersystems genutzt werden, um Photoelektronenspektren an Kristalloberflächen aufzunehmen. Es wird auf die physikalischen Konzepte für die Modellierung der Emission von Einzelphotoelektronen eingegangen, um diese dann auf Mehrteilchenanregung zu erweitern. Der Prozess der Doppelphotoemission und Augerpaaremission wird vorgestellt. Beide Übergänge werden als Resultat der Anregung durch die hohen Harmonischen mit zwei Flugzeit-Spektrometern detektiert. Auch hierfür werden die grundlegenden Messkonzepte vorgestellt.

Darauf folgend werden die ersten DPE-Spektren an O/Ru(0001) gezeigt und im Zusammenhang mit früheren Messungen an Ag(001) diskutiert. Beide Metalle unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bandstruktur. Während Ag wegen der sp -Zustände an E_F leitfähig ist und die d -Zustände nicht beitragen, erstreckt sich das d -Band von Ru bis zu E_F . Daraus ergeben sich charakteristische Emissionsspektren in DPE. Die sp -Elektronen in Ag tragen nur unter gleichzeitiger Emission eines d -Elektrons, jedoch mit unerwartet hoher Intensität, zur Paaremission bei. Dagegen zeigt Ru(0001) signifikante Paaremission der d -Zustände bis zur Fermikante.

Die DPE-Spektren für beide Materialsysteme können jeweils aus *in situ* aufgenommenen SPE-Spektren modelliert werden. Dazu wird eine neue Analysemethode vorgestellt, die frühere Ergebnisse zur Bestimmung der DPE-Emissionsflanken bestätigt. In dieser Analyse werden jedoch nicht nur die Flanken in DPE gut beschrieben, in den Ableitungen der Spektren lässt sich für höhere Bindungsenergien die Intensität aus Paaremission den Zuständen aus Einzelphotoemission zuordnen. Die Untersuchungen werden bei mehreren Photonenenergien durchgeführt, die sich um ca. 20% unterscheiden, um Einflüsse der experimentellen Abbildungsfunktion und Endzustandseffekte zu prüfen. Für die Metalle wird innerhalb der CS-Theorie $U_{eff} = 0$ eV bestimmt, was im Zusammenhang mit der effektiven Abschirmung der Coulombwechselwirkung in diesen Substraten diskutiert wird. Daraufhin werden die Perovskite SrTiO₃(001) (STO), Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄(001) (SRO) und 6 ML EuTiO₃(001) (ETO) auf STO vorgestellt und SPE- sowie erstmals DPE-Spektren an ihnen präsentiert. Für STO wurden Spektren in zwei Probenzuständen aufgenommen. In einem oxidierten Zustand ohne Zustände in der Bandlücke und in einem reduzierten Zustand mit Sauerstofffehlstellen (V_O) und einem zweidimensionalen Elektronengas (2DEG) unterhalb von E_F . Die Einzelphotoemissionsspektren der beiden Probenzustände weisen

deutliche spektrale Unterschiede auf und sind relativ zueinander durch eine Bandverbiegung um 200 meV verschoben. Während Paare aus dem 2DEG innerhalb des Rauschens nicht nachgewiesen werden können, findet man Einzelelektronen- und Paaremission unter Beteiligung von V_O und dem O $2p$ -Valenzband. Die DPE-Spektren für beide Probenzustände können gemeinsam mittels CS-Theorie und *in situ* aufgenommenen SPE-Spektren mit der eingeführten Methodik bei verschiedenen Photonenergien modelliert werden. So können sowohl die Bandverbiegung als auch spektrale Unterschiede gleichzeitig beschrieben werden. Daraus ergeben sich erstmals korrelationsinduzierte Energieverschiebungen in DPE an Festkörperoberflächen von $U_{eff} = 1,1$ bis $1,3$ eV bei einer Messgenauigkeit von $0,1$ eV. Außerdem wird Augerpaaremission aus flachen Rumpfniveaus beobachtet. Für die erstmals aufgenommenen Augerübergänge Sr $4p_{3/2}$ - und Sr $4p_{1/2}$ -VV wird $U_{eff} = 0,6$ eV bestimmt. Für O $2s$ -VV ergibt sich ähnlich wie für DPE $U_{eff} = 1,2$ eV. Darüber hinaus wird erstmals Paaremission aus V_O -O $2p$ beobachtet und die charakteristische Differenzenergieabhängigkeit der Paaremission gezeigt.

Im nächsten Schritt die DPE-Ergebnisse an SRO mit O/Ru(0001) verglichen. Auch hier werden bei verschiedenen Photonenergien korrelationsinduzierte Verschiebungen der Paarbindungsenergie relativ zu SPE-Spektren gefunden. Es kann Paaremission aus O $2p$ -O $2p$ sowie aus Ru $4d$ -O $2p$ mit jeweils $U_{eff} = 1,2$ eV nachgewiesen werden. Darüber hinaus finden wir Paaremission, die mit der Emission aus Ru $4d$ -Ru $4d$ assoziiert ist, mit $U_{eff} = 1,2$ eV bis $1,8$ eV. Dies zeigt im Kontrast zu den Ergebnissen an Ru(0001) die Rolle der Abschirmung der Coulombwechselwirkung in Metallen. Außerdem wird auch an SRO Augerpaaremission unter Beteiligung von Sr $4p_{3/2}$ und Sr $4p_{1/2}$ mit $U_{eff} = 0,5$ eV bestimmt und O $2s$ -VV mit $U_{eff} = 1,2$ eV.

Zuletzt wird die Paaremission an ETO auf STO diskutiert. Trotz der transienten elektronischen Struktur in der Nähe der Oberfläche durch Oxidation aus dem Restgas lassen sich die DPE-Ergebnisse im gleichen Bild wie für STO und SRO modellieren. Auch hier werden korrelationsinduzierte Energieverschiebungen der O $2p$ -O $2p$ -Paaremission von $U_{eff} = 1,1$ eV bis $1,2$ eV abgeleitet. Paaremission aus dem 2DEG und aus Eu $4f$ -Eu $4f$ -Zuständen wird anhand der CS-Theorie nicht erwartet und auch nicht detektiert. Dagegen wird Emission aus Eu $4f$ -O $2p$ genauso wie Augeremission von O $2s$ -VV und Hinweise auf Eu $5p_{1/2}$ -VV und Eu $5p_{3/2}$ -VV gefunden. Genauso wird Augerpaaremission in Form von Sr $4p_{1/2}$ -VV und Sr $4p_{3/2}$ -VV aus dem Substrat identifiziert.

Mit dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass DPE eine quantitative Betrachtung der Wechselwirkung von Elektronen ermöglicht. Durch ein effizienteres fs-Lasersystem werden in naher Zukunft zum einen durch Nutzung höherer Repetitionsraten erste Messungen an gepumpten Systemen möglich, um die Dynamik korrelierter Elektronen zu untersuchen. Auch können so effiziente DPE-Experimente an Supraleitern durchgeführt werden. Zum anderen werden durch höhere Pulsenergien höhere Ordnungen der Harmonischen des Lasers nutzbar gemacht. Dadurch werden hochaufgelöste DPE-Experimente an Rumpfniveaus wie den M-Kanten von d -Metallen möglich.

A. Appendix

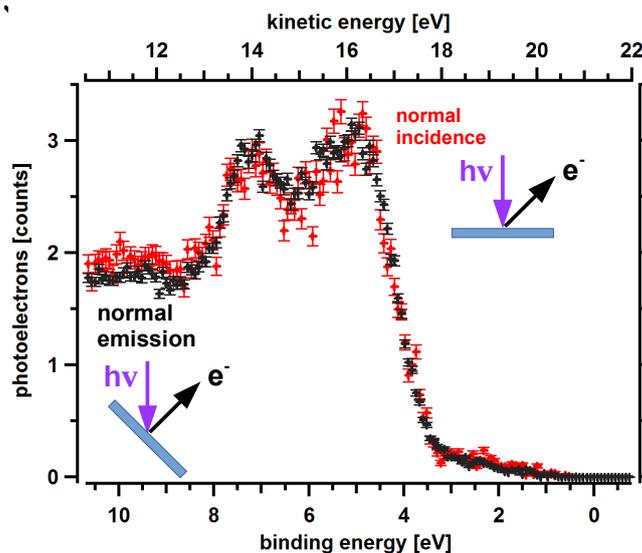


Abb. A.1: Einzelphotoemissionsspektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ im „no 2DEG“- Zustand bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$ und normalem Strahleinfall (rot) beziehungsweise normaler Emission (schwarz). Die Spektrometer detektieren Elektronen im gleichen Linsenmodus wie in den DPE-Spektren verwendet (Wide Angle Mode $E_{kin}^{spec} = 8 \text{ eV}$, $E_{pass}^{spec} = 60 \text{ eV}$). Details sind beschrieben in Abs. 3.1.2. Im Akzeptanzwinkel von $\pm 15^\circ$ wird bei den betrachteten kinetischen Energien ca. 70 % der ersten Brillouin - Zone abgebildet.

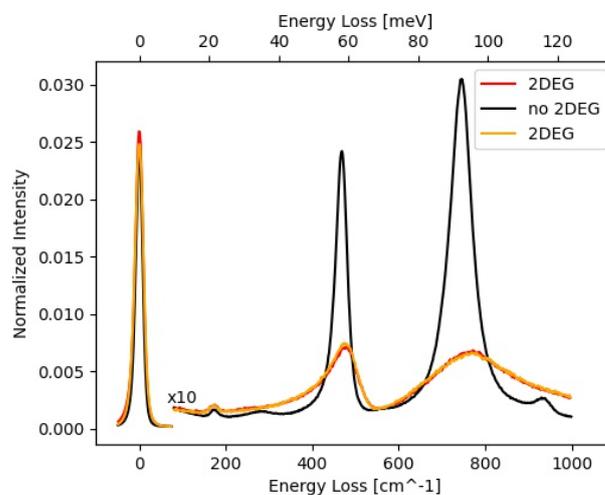


Abb. A.2: Hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektren (HREELS) von $\text{SrTiO}_3(001)$ ohne (schwarz) und mit verschiedenen Präparationen (rot und gelb) des 2DEG, gemessen von Hannes Herrmann. Die Präparation des 2DEG ist vollständig reversibel.

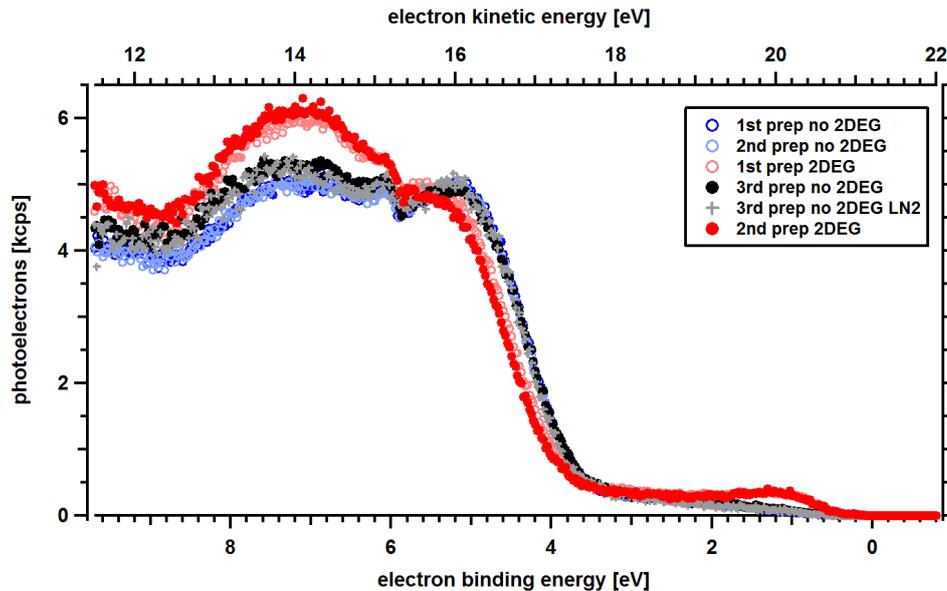


Abb. A.3: Einzelphotoemissionsspektren von $\text{SrTiO}_3(001)$ bei $h\nu = 25,2 \text{ eV}$. Die Spektren wurden jeweils nach unterschiedlichen Präparationen des „no 2DEG“- und „2DEG“-Zustandes aufgenommen und zeigen die Reproduzierbarkeit wie in Abb. A.2 auch in SPE nach dem Transport im Vakuumkoffer.

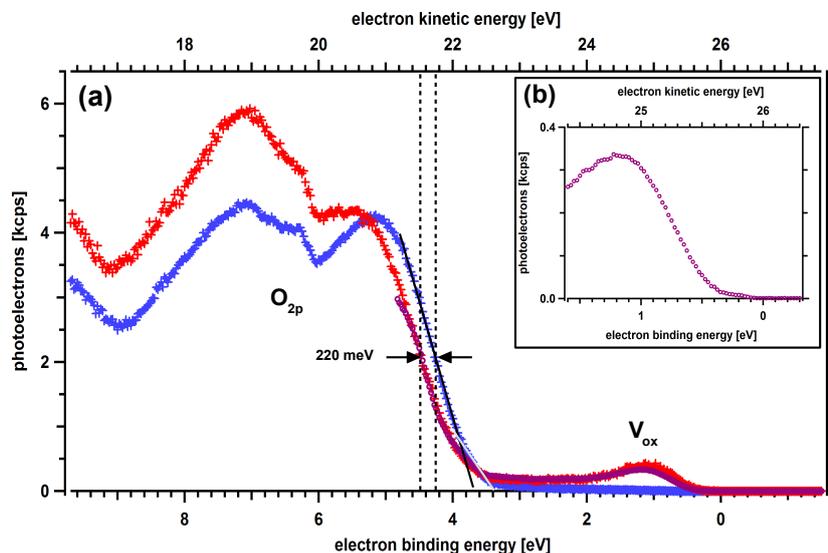


Abb. A.4: Einzelphotoemissionsspektren des O_{2p} Valenzbandes von $\text{SrTiO}_3(001)$ mit einer Niobdotierung von 0,05Gew% bei $h\nu = 30,0 \text{ eV}$ in normaler Emission. (a) Probe bei Raumtemperatur im oxidierten Zustand (blau) sowie bei 80 K im reduzierten Zustand (rot und violett) und dabei aus Sauerstofffehlstellen (V_O) abgeleitete Intensität bei 1,2 eV. Gestrichelte schwarze Linien markieren jeweils die Mitte der Anstiegsflanken im oxidierten und reduzierten Spektrum, durchgezogene schwarze und graue Linien sind lineare Extrapolationen der Anstiegsflanke. (b) $\text{SrTiO}_3(001)$ im reduzierten Zustand vergrößert in der Nähe von E_F .

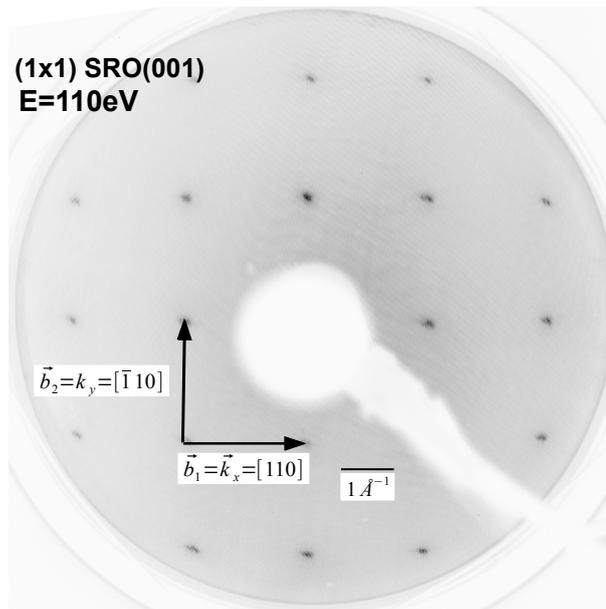


Abb. A.5: LEED an $\text{Sr}_2\text{Ru}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4(001)$ bei einer Primärenergie von 110 eV.

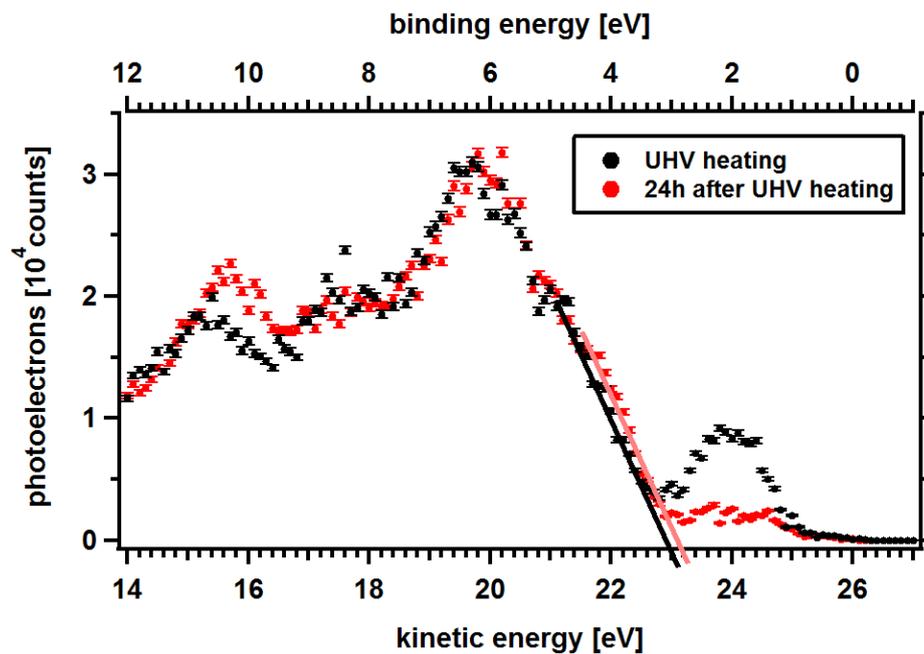


Abb. A.6: Einzelphotoemissionsspektren von 6 ML $\text{EuTiO}_3(001)$ auf $\text{SrTiO}_3(001)$ bei $h\nu = 30,0$ eV. Spektren wurden direkt nach einem UHV-Heizschritt (schwarz) und 24 h danach (rot) aufgezeichnet. Durchgezogenen Linien markieren die Extrapolation der Anstiegsflanke des O 2p-Valenzbandes. Wegen Oxidation von Eu^{2+} zu Eu^{3+} sinkt die Intensität bei $E_B \approx 2$ eV, dafür steigt Emission bei $E_B \approx 10$ eV.

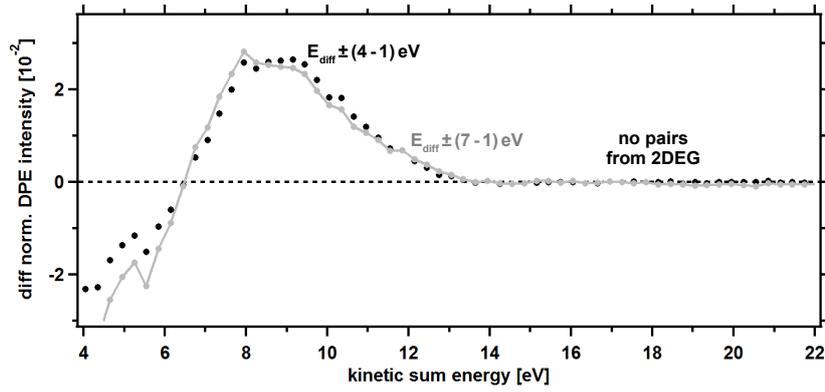


Abb. A.7: Differenzspektren von SrTiO₃(001) für $|E_{diff}| \leq 4$ eV (schwarz) und $|E_{diff}| \leq 7$ eV (grau) jeweils ohne $|E_{diff}| \leq 1$ eV im Vergleich. Die schwarze Kurve ist bereits in Abb. 5.18 präsentiert.

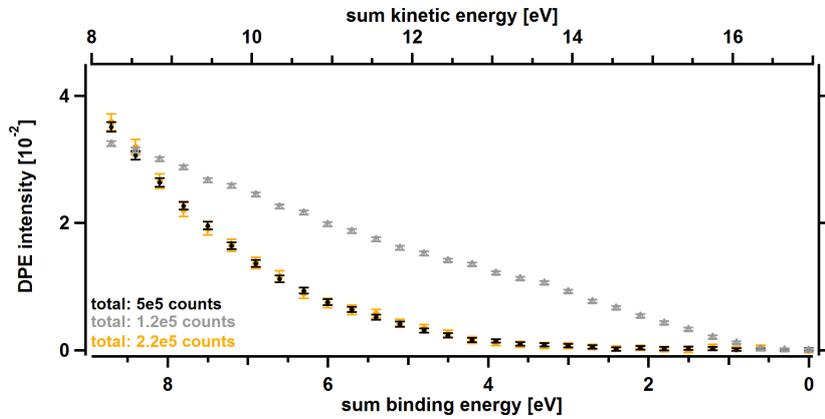


Abb. A.8: Normierte Summenenergiespektren von Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄(001) (schwarz) und O/Ru(0001) (grau) bei $h\nu = 25,2$ eV aus Abb. 5.20(a) oben im Vergleich mit einem Spektrum (orange) aus dem gleichen Datensatz, bei dem über $|E_{diff}| \leq 1$ eV gemittelt wurde.

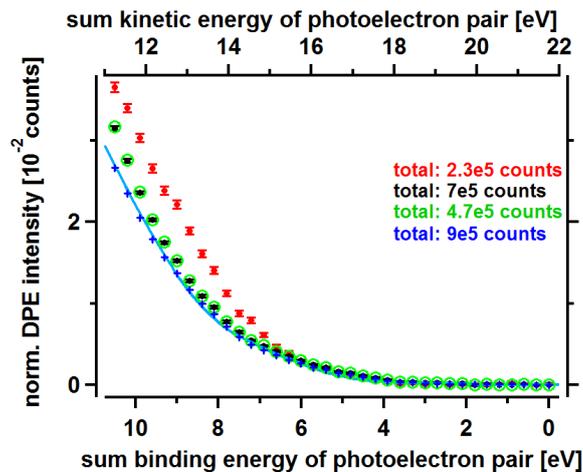


Abb. A.9: Summenenergiespektren von Sr₂Ru_{0.8}Ti_{0.2}O₄(001) bei $h\nu = 30,0$ eV aus Abb. 5.22(a) oben (schwarz und rot) im Vergleich mit einem Spektrum (grün), bei dem über $1 \text{ eV} \leq |E_{diff}| \leq 5$ eV gemittelt wurde und einem (blau) bei Mittelung über $|E_{diff}| \leq 7$ eV. Die durchgezogene hellblaue Linie entspricht einer CDOS, wie in anhand von Abb. 5.22(a) erklärt, mit $U_{eff} = 1,3$ eV.

Literatur

- ¹E. Schrödinger, *Die Natur und die Griechen* (Zsolnay, Wien, 1987).
- ²E. Rutherford, „LXXIX. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom“, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **21**, 669–688 (1911).
- ³N. Bohr, „I. *On the constitution of atoms and molecules*“, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **26**, 1–25 (1913).
- ⁴M. Planck, „Ueber die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität“, Annalen der Physik **309**, 564–566 (1901).
- ⁵W. Heisenberg, „Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.“, Zeitschrift für Physik **33**, 879–893 (1925).
- ⁶E. Schrödinger, „Quantisierung als Eigenwertproblem“, Annalen der Physik **384**, 361–376 (1926).
- ⁷P. A. M. Dirac, „The quantum theory of the electron“, Proceedings of the Royal Society of London. Series A **117**, 610–624 (1928).
- ⁸P. J. van Hall, „Ultrafast processes in Ag and Au: A Monte Carlo study“, Physical Review B **63**, 104301 (2001).
- ⁹H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen* (Springer-Verlag, Jan. 2009).
- ¹⁰P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, hrsg. von M. Cardona, P. Fulde, K. Von Klitzing, H.-J. Queisser und H. K. V. Lotsch, Bd. 100, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, Berlin, Heidelberg, 1993).
- ¹¹L. Venema, B. Verberck, I. Georgescu, G. Prando, E. Couderc, S. Milana, M. Maragkou, L. Persechini, G. Pacchioni und L. Fleet, „The quasiparticle zoo“, Nature Physics **12**, 1085–1089 (2016).
- ¹²P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism* (World Scientific, 1999).

- ¹³E. Pavarini, E. Koch, A. Lichtenstein, D. Vollhardt, I. for Advanced Simulation und G. R. S. for Simulation Sciences, Hrsg., *DMFT: From Infinite Dimensions to Real Materials: lecture notes of the Autumn School on Correlated Electrons 2018: at Forschungszentrum Jülich, 17-21 September 2018*, Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Modeling and Simulation Band 8 (Forschungszentrum, Zentralbibliothek, Jülich, 2018).
- ¹⁴V. I. Anisimov, J. Zaanen und O. K. Andersen, „Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I“, *Physical Review B* **44**, 943–954 (1991).
- ¹⁵K. Nawa, T. Akiyama, T. Ito, K. Nakamura, T. Oguchi und M. Weinert, „Scaled effective on-site Coulomb interaction in the DFT+U method for correlated materials“, *Physical Review B* **97**, 035117 (2018).
- ¹⁶J. Berakdar und J. Kirschner, Hrsg., *Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces* (Springer US, Boston, MA, 2001).
- ¹⁷I. S. Brandt, Z. Wei, J. Kirschner und F. O. Schumann, „Double electron emission from surfaces via low-energy positrons“, *Physical Review B* **100**, 075139 (2019).
- ¹⁸A. J. Fairchild, V. A. Chirayath, P. A. Sterne, R. W. Gladen, A. R. Koymen und A. H. Weiss, „Direct evidence for low-energy electron emission following O LVV Auger transitions at oxide surfaces“, *Scientific Reports* **10**, 17993 (2020).
- ¹⁹L. Pasquali, M. Sapet, E. Staicu-Casagrande, P. Cortona, V. Esaulov, S. Nannarone, M. Canepa, S. Terreni und L. Mattera, „Ag(100) surface density of states probed by metastable deexcitation spectroscopy: A comparison between experiment and theory“, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **212**, 274–280 (2003).
- ²⁰C. Li, C. Tusche, F. Schumann und J. Kirschner, „Correlated Electron Dynamics at Surfaces Investigated via He²⁺ Ion Neutralization“, *Physical Review Letters* **118**, 136402 (2017).
- ²¹C. Gazier und J. R. Prescott, „Pairs of photoemitted electrons from potassium“, *Physics Letters A* **32**, 425–426 (1970).
- ²²R. Herrmann, S. Samarin, H. Schwabe und J. Kirschner, „Two Electron Photoemission in Solids“, *Physical Review Letters* **81**, 2148–2151 (1998).
- ²³J. Berakdar, „Emission of correlated electron pairs following single-photon absorption by solids and surfaces“, *Physical Review B* **58**, 9808–9816 (1998).
- ²⁴J. Berakdar, S. N. Samarin, R. Herrmann und J. Kirschner, „Manifestations of Electronic Correlations in the Diffraction of Electron Pairs from Crystals“, *Physical Review Letters* **81**, 3535–3538 (1998).
- ²⁵A. Morozov, J. Berakdar, S. N. Samarin, F. U. Hillebrecht und J. Kirschner, „Spin-correlation imaging of electrons in ferromagnets“, *Physical Review B* **65**, 104425 (2002).

- ²⁶F. O. Schumann, J. Kirschner und J. Berakdar, „Mapping Out Electron-Electron Interactions at Surfaces“, *Physical Review Letters* **95**, 117601 (2005).
- ²⁷F. O. Schumann, N. Fominykh, C. Winkler, J. Kirschner und J. Berakdar, „Electron pair emission from a Cu(111) surface upon photon absorption“, *Physical Review B* **77**, 235434 (2008).
- ²⁸F. O. Schumann, L. Behnke, C. H. Li, J. Kirschner, Y. Pavlyukh und J. Berakdar, „Electron pair emission from a highly correlated material“, *Physical Review B* **86**, 035131 (2012).
- ²⁹F. O. Schumann, J. Kirschner und J. Berakdar, „Imaging Momentum–Space Two-Particle Correlations at Surfaces“, *physica status solidi (b)* **257**, 1900636 (2020).
- ³⁰N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk und P. Bruno, „Spectroscopy of the Electron-Electron Interaction in Solids“, *Physical Review Letters* **89**, 086402 (2002).
- ³¹S. Samarin, J. Berakdar, R. Herrmann, H. Schwabe, O. Artamonov und J. Kirschner, „Oxygen adsorption on W(001) studied by low energy (e,2e) spectroscopy“, *Le Journal de Physique IV* **09**, Pr6–143 (1999).
- ³²A. Trüttschler, M. Huth, C.-T. Chiang, R. Kamrla, F. O. Schumann, J. Kirschner und W. Widdra, „Band-Resolved Double Photoemission Spectroscopy on Correlated Valence Electron Pairs in Metals“, *Physical Review Letters* **118**, 136401 (2017).
- ³³Y. Aliaev, I. Kostanovskiy, J. Kirschner und F. Schumann, „Electron pair emission from a Pb surface at room temperature“, *Surface Science* **677**, 167–175 (2018).
- ³⁴F. O. Schumann, Y. Aliaev, I. Kostanovskiy und J. Kirschner, „Double photoemission from Ag and Pd surfaces: Energy relations“, *Physical Review B* **101**, 115104 (2020).
- ³⁵F. U. Hillebrecht, A. Morozov und J. Kirschner, „Direct observation of electronic correlation in C₆₀ by double photoemission“, *Physical Review B* **71**, 125406 (2005).
- ³⁶G. A. Sawatzky, „Quasiatomic Auger Spectra in Narrow-Band Metals“, *Physical Review Letters* **39**, 504–507 (1977).
- ³⁷M. Cini, „Two hole resonances in the XVV Auger spectra of solids“, *Solid State Communications* **24**, 681–684 (1977).
- ³⁸R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman und G. A. Sawatzky, „Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀“, *Physical Review Letters* **68**, 3924–3927 (1992).
- ³⁹R. Gotter, F. Da Pieve, F. Offi, A. Ruocco, A. Verdini, H. Yao, R. Bartynski und G. Stefani, „M₃M₄₅M₄₅ Auger lineshape measured from the Cu(111) surface: Multiplet term selectivity in angle-resolved Auger-photoelectron coincidence spectroscopy“, *Physical Review B* **79**, 075108 (2009).

- ⁴⁰R. Gotter, F. Offi, A. Ruocco, F. Da Pieve, R. Bartynski, M. Cini und G. Stefani, „Evidence for the collapse of short-range magnetic order in CoO at the Néel temperature“, EPL (Europhysics Letters) **94**, 37008 (2011).
- ⁴¹R. Gotter, M. Sbroscia, M. Caminale, S. R. Vaidya, E. Perfetto, R. Moroni, F. Bisio, S. Iacobucci, G. Di Filippo, F. Offi, A. Ruocco, G. Stefani, L. Mattera und M. Cini, „Monitoring antiferromagnetism via angle-resolved Auger photoelectron coincidence spectroscopy: The case of NiO/Ag(001)“, Physical Review B **88**, 094403 (2013).
- ⁴²R. Gotter, G. Fratesi, R. A. Bartynski, F. Da Pieve, F. Offi, A. Ruocco, S. Ugenti, M. I. Trioni, G. P. Brivio und G. Stefani, „Spin-Dependent On-Site Electron Correlations and Localization in Itinerant Ferromagnets“, Physical Review Letters **109**, 126401 (2012).
- ⁴³R. Gotter, A. Verna, M. Sbroscia, R. Moroni, F. Bisio, S. Iacobucci, F. Offi, S. Vaidya, A. Ruocco und G. Stefani, „Unexpectedly Large Electron Correlation Measured in Auger Spectra of Ferromagnetic Iron Thin Films: Orbital-Selected Coulomb and Exchange Contributions“, Physical Review Letters **125**, 067202 (2020).
- ⁴⁴G. v. Riessen, Z. Wei, R. S. Dhaka, C. Winkler, F. O. Schumann und J. Kirschner, „Direct and core-resonant double photoemission from Cu(001)“, Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 092201 (2010).
- ⁴⁵C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trüttschler, F. O. Schumann, J. Kirschner und W. Widdra, „Efficient and tunable high-order harmonic light sources for photoelectron spectroscopy at surfaces“, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **200**, 15–21 (2015).
- ⁴⁶C.-T. Chiang, A. Trüttschler, M. Huth, R. Kamrla, F. O. Schumann und W. Widdra, „Laser-based double photoemission spectroscopy at surfaces“, Progress in Surface Science **95**, 100572 (2020).
- ⁴⁷S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Advanced Texts in Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003).
- ⁴⁸F. Reinert und S. Hüfner, „Photoemission spectroscopy-from early days to recent applications“, New Journal of Physics **7**, 97–97 (2005).
- ⁴⁹B. Feuerbach, B. Fitton und R. F. Willis, „Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces“, Physics Bulletin **30**, 161–161 (1979).
- ⁵⁰H. Oechsner, Hrsg., *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Bd. 37, Topics in Current Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 1984).
- ⁵¹N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, P. Bruno, H. Gollisch und R. Feder, „Double-Electron Photoemission from Surfaces“, in *Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces*, hrsg. von J. Berakdar und J. Kirschner (Springer US, Boston, MA, 2001), S. 461–470.

- ⁵²N. Fominykh, J. Henk, J. Berakdar, P. Bruno, H. Gollisch und R. Feder, „Theory of two-electron photoemission from surfaces“, *Solid State Communications* **113**, 665–669 (2000).
- ⁵³R. Feder, H. Gollisch, T. Scheunemann, J. Berakdar und J. Henk, „Theory of Electron- and Photon-Induced Two-Electron Emission from Surfaces“, in *Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces*, hrsg. von J. Berakdar und J. Kirschner (Springer US, Boston, MA, 2001), S. 435–449.
- ⁵⁴N. Fominykh, J. Berakdar, J. Henk, S. Samarin, A. Morozov, F. U. Hillebrecht, J. Kirschner und P. Bruno, „One-photon two-electron transitions at surfaces“, in *Solid-State Photoemission and Related Methods* (John Wiley & Sons, Ltd, 2003), S. 295–312.
- ⁵⁵M. Schüler, Y. Pavlyukh, P. Bolognesi, L. Avaldi und J. Berakdar, „Electron pair escape from fullerene cage via collective modes“, *Scientific Reports* **6**, 24396 (2016).
- ⁵⁶F. Alarab, „Electronic Structure of SrTiO₃ Thin Films Doped with 3d Transition Metal Elements“, Diss. (2020).
- ⁵⁷L. Meitner, „Über die beta-Strahl-Spektren und ihren Zusammenhang mit der gamma-Strahlung“, *Zeitschrift für Physik* **11**, 35–54 (1922).
- ⁵⁸P. Auger, „Sur l’effet photoélectrique composé“, *Journal de Physique et le Radium* **6**, 205–208 (1925).
- ⁵⁹G. A. Sawatzky, „Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy“, in *Treatise on Materials Science & Technology*, Bd. 30, hrsg. von C. L. Briant und R. P. Messmer, Auger Electron Spectroscopy (Elsevier, Jan. 1988), S. 167–243.
- ⁶⁰J. J. Lander, „Auger Peaks in the Energy Spectra of Secondary Electrons from Various Materials“, *Physical Review* **91**, 1382–1387 (1953).
- ⁶¹P. A. Bennett, J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, A. Lenselink und G. A. Sawatzky, „Electronic structure of Ni and Pd alloys. III. Correlation effects in the Auger spectra of Ni alloys“, *Physical Review B* **27**, 2194–2209 (1983).
- ⁶²E. Jensen, R. A. Bartynski, S. L. Hulbert, E. D. Johnson und R. Garrett, „Line Narrowing in Photoemission by Coincidence Spectroscopy“, *Physical Review Letters* **62**, 71–73 (1989).
- ⁶³M. Cini, *Topics and methods in condensed matter theory: from basic quantum mechanics to the forefront of research* (Springer, Berlin ; New York, 2007).
- ⁶⁴M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, T. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann und F. Krausz, „Time-resolved atomic inner-shell spectroscopy“, *Nature* **419**, 803–807 (2002).

- ⁶⁵A. J. Verhoef, A. V. Mitrofanov, X. T. Nguyen, M. Krikunova, S. Fritzsche, N. M. Kabachnik, M. Drescher und A. Baltuška, „Time-and-energy-resolved measurement of Auger cascades following Kr $3d$ excitation by attosecond pulses“, *New Journal of Physics* **13**, 113003 (2011).
- ⁶⁶L. S. Cederbaum, J. Zobeley und F. Tarantelli, „Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters“, *Physical Review Letters* **79**, 4778–4781 (1997).
- ⁶⁷K. Schnorr, A. Senftleben, M. Kurka, A. Rudenko, L. Foucar, G. Schmid, A. Broska, T. Pfeifer, K. Meyer, D. Anielski, R. Boll, D. Rolles, M. Kübel, M. F. Kling, Y. H. Jiang, S. Mondal, T. Tachibana, K. Ueda, T. Marchenko, M. Simon, G. Brenner, R. Treusch, S. Scheit, V. Averbukh, J. Ullrich, C. D. Schröter und R. Moshhammer, „Time-Resolved Measurement of Interatomic Coulombic Decay in Ne₂“, *Physical Review Letters* **111**, 093402 (2013).
- ⁶⁸G. Schmid, K. Schnorr, S. Augustin, S. Meister, H. Lindenblatt, F. Trost, Y. Liu, T. Miteva, M. Gisselbrecht, S. Düsterer, H. Redlin, R. Treusch, K. Gokhberg, A. I. Kuleff, L. S. Cederbaum, C. D. Schröter, T. Pfeifer und R. Moshhammer, „Tracing charge transfer in argon dimers by XUV-pump IR-probe experiments at FLASH“, *The Journal of Chemical Physics* **151**, 084314 (2019).
- ⁶⁹H. Fukuzawa, T. Takanashi, E. Kukk, K. Motomura, S.-i. Wada, K. Nagaya, Y. Ito, T. Nishiyama, C. Nicolas, Y. Kumagai, D. Iablonskyi, S. Mondal, T. Tachibana, D. You, S. Yamada, Y. Sakakibara, K. Asa, Y. Sato, T. Sakai, K. Matsunami, T. Umemoto, K. Kariyazono, S. Kajimoto, H. Sotome, P. Johnsson, M. S. Schöffler, G. Kastirke, K. Kooser, X.-J. Liu, T. Asavei, L. Neagu, S. Molodtsov, K. Ochiai, M. Kanno, K. Yamazaki, S. Owada, K. Ogawa, T. Katayama, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, A. Ghosh, K. Gokhberg, L. S. Cederbaum, A. I. Kuleff, H. Fukumura, N. Kishimoto, A. Rudenko, C. Miron, H. Kono und K. Ueda, „Real-time observation of X-ray-induced intramolecular and interatomic electronic decay in CH₂I₂“, *Nature Communications* **10**, 2186 (2019).
- ⁷⁰G. Öhrwall, M. Tchapyguine, M. Lundwall, R. Feifel, H. Bergersen, T. Rander, A. Lindblad, J. Schulz, S. Peredkov, S. Barth, S. Marburger, U. Hergenbahn, S. Svensson und O. Björneholm, „Femtosecond Interatomic Coulombic Decay in Free Neon Clusters: Large Lifetime Differences between Surface and Bulk“, *Physical Review Letters* **93**, 173401 (2004).
- ⁷¹E. Wigner und F. Seitz, „On the Constitution of Metallic Sodium“, *Physical Review* **43**, 804–810 (1933).
- ⁷²L. H. Thomas, „The calculation of atomic fields“, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **23**, 542–548 (1927).
- ⁷³E. Fermi, „Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente“, *Zeitschrift für Physik* **48**, 73–79 (1928).

- ⁷⁴D. Pines, „A Collective Description of Electron Interactions: IV. Electron Interaction in Metals“, *Physical Review* **92**, 626–636 (1953).
- ⁷⁵J. Berakdar, H. Gollisch und R. Feder, „Pair correlation in two-electron emission from surfaces“, *Solid State Communications* **112**, 587–591 (1999).
- ⁷⁶O. Kidun, N. Fominykh und J. Berakdar, „Signature of electronic correlation in multi-electron emission from C₆₀“, *Chemical Physics Letters* **410**, 293–297 (2005).
- ⁷⁷C. Lin und A. A. Demkov, „Electron Correlation in Oxygen Vacancy in SrTiO₃“, *Physical Review Letters* **111**, 217601 (2013).
- ⁷⁸J. Souto-Casares, N. A. Spaldin und C. Ederer, „Oxygen vacancies in strontium titanate: A DFT + DMFT study“, *Physical Review Research* **3**, 023027 (2021).
- ⁷⁹E. Sasioglu, C. Friedrich und S. Blügel, „Strength of the Effective Coulomb Interaction at Metal and Insulator Surfaces“, *Physical Review Letters* **109**, 146401 (2012).
- ⁸⁰SPECS GmbH, Berlin, Deutschland, *Time-of-flight spectrometer THEMIS 1000*.
- ⁸¹M. H. Berntsen, O. Götzberg und O. Tjernberg, „An experimental setup for high resolution 10.5 eV laser-based angle-resolved photoelectron spectroscopy using a time-of-flight electron analyzer“, *Review of Scientific Instruments* **82**, 095113 (2011).
- ⁸²C.-T. Chiang, M. Huth, A. Trüttschler, M. Kiel, F. O. Schumann, J. Kirschner und W. Widdra, „Boosting laboratory photoelectron spectroscopy by megahertz high-order harmonics“, *New Journal of Physics* **17**, 013035 (2015).
- ⁸³Clark-MXR Inc., USA, *Yb Faserlasersystem, Impulse*, 2017.
- ⁸⁴Trüttschler, Andreas, „Photoemission und Doppelphotoemission an Metallen und Oxiden mittels Erzeugung hoher Harmonischer“, Diss. (2017).
- ⁸⁵C. M. Heyl, J. Güdde, A. L’Huillier und U. Höfer, „High-order harmonic generation with μ J laser pulses at high repetition rates“, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **45**, 074020 (2012).
- ⁸⁶H. Haber, „The Torus Grating“, *JOSA* **40**, 153–165 (1950).
- ⁸⁷MB Scientific AB, Schweden, *MBS M - 1 VUV Monochromator, 1200 Linie/mm*.
- ⁸⁸R. Kamrla, A. Trüttschler, M. Huth, C.-T. Chiang, F. O. Schumann und W. Widdra, „SiO₂/Si(001) studied by time-resolved valence band photoemission at MHz repetition rates: Linear and nonlinear excitation of surface photovoltage“, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **37**, 021101 (2019).
- ⁸⁹A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki und H. Schmidt-Böcking, „Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy“, *Review of Scientific Instruments* **72**, 3968–3974 (2001).

- ⁹⁰C. Tusche, P. Goslawski, D. Kutnyakhov, M. Ellguth, K. Medjanik, H. J. Elmers, S. Chernov, R. Wallauer, D. Engel, A. Jankowiak und G. Schönhense, „Multi-MHz time-of-flight electronic bandstructure imaging of graphene on Ir(111)“, *Applied Physics Letters* **108**, 261602 (2016).
- ⁹¹M. Huth, A. Trützscher, C.-T. Chiang, R. Kamrla, F. O. Schumann und W. Widdra, „Extended energy range analysis for angle-resolved time-of-flight photoelectron spectroscopy“, *Journal of Applied Physics* **124**, 164504 (2018).
- ⁹²Plass, K. L., „Double Photoemission an C₆₀“, Diss. (MLU Halle, 2023).
- ⁹³D. Kühn, F. Sorgenfrei, E. Giangrisostomi, R. Jay, A. Musazay, R. Ovsyannikov, C. Strählman, S. Svensson, N. Mårtensson und A. Föhlisch, „Capabilities of Angle Resolved Time of Flight electron spectroscopy with the 60 degree wide angle acceptance lens“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **224**, 45–50 (2018).
- ⁹⁴A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E. V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hüfner und P. M. Echenique, „Role of Bulk and Surface Phonons in the Decay of Metal Surface States“, *Physical Review Letters* **88**, 066805 (2002).
- ⁹⁵M. Huth, C.-T. Chiang, A. Trützscher, F. O. Schumann, J. Kirschner und W. Widdra, „Electron pair emission detected by time-of-flight spectrometers: Recent progress“, *Applied Physics Letters* **104**, 061602 (2014).
- ⁹⁶R. Kamrla, W. Widdra, C.-T. Chiang und F. Schumann, „Electron pair emission from surfaces: Some general experimental considerations“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **257**, 147185 (2022).
- ⁹⁷Carleschi, E., „Electronic structure of transition metal and rare earth ions in complex materials by resonant core-level spectroscopies“, Diss. (Universit‘a di Trieste, 2007).
- ⁹⁸B. D. Napitu und J. Berakdar, „Two-particle photoemission from strongly correlated systems: A dynamical mean-field approach“, *Physical Review B* **81**, 195108 (2010).
- ⁹⁹H. Eckardt, L. Fritsche und J. Noffke, „Self-consistent relativistic band structure of the noble metals“, *Journal of Physics F: Metal Physics* **14**, 97 (1984).
- ¹⁰⁰F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann und D. E. Eastman, „Experimental energy-band dispersions and lifetimes for ruthenium“, *Physical Review B* **23**, 2548–2552 (1981).
- ¹⁰¹N. Holzwarth und J. Chelikowsky, „Bulk and surface electron states in ruthenium“, *Solid State Communications* **53**, 171–174 (1985).
- ¹⁰²K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra und D. Menzel, „Observation of a novel high density 3O(2 x 2) structure on Ru(001)“, *Surface Science* **394**, L138–L144 (1997).
- ¹⁰³J. C. Fuggle, T. E. Madey, M. Steinkilberg und D. Menzel, „Photoelectron spectroscopic studies of adsorption of CO and oxygen on Ru(001)“, *Surface Science* **52**, 521–541 (1975).

- ¹⁰⁴R. Blume, „Die Bildung nichtoxidischer Sauerstoffphasen an Ru(0001)“, doctoralThesis (Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Aug. 2005).
- ¹⁰⁵F. J. Himpsel, K. Christmann, P. Heimann, D. E. Eastman und P. J. Feibelman, „Adsorbate band dispersions for C on Ru(0001)“, Surface Science Letters **115**, L159–L164 (1982).
- ¹⁰⁶A. Böttcher und H. Niehus, „Oxygen adsorbed on oxidized Ru(0001)“, Physical Review B **60**, 14396–14404 (1999).
- ¹⁰⁷A. Kis, J. Kiss und F. Solymosi, „Reaction of CH₂ with adsorbed O on Ru(001) surface“, Surface Science **459**, 149–160 (2000).
- ¹⁰⁸S. Lizzit, A. Baraldi, A. Groso, K. Reuter, M. V. Ganduglia-Pirovano, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Stichler, C. Keller, W. Wurth und D. Menzel, „Surface core-level shifts of clean and oxygen-covered Ru(0001)“, Physical Review B **63**, 205419 (2001).
- ¹⁰⁹A. C. Parry-Jones, P. Weightman und P. T. Andrews, „The M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5} Auger spectra of Ag, Cd, In and Sn“, Journal of Physics C: Solid State Physics **12**, 1587 (1979).
- ¹¹⁰D. A. Arena, R. A. Bartynski, R. A. Nayak, A. H. Weiss und S. L. Hulbert, „Line shape of the Ag M_{4,5}-VV Auger spectra measured by Auger-photoelectron coincidence spectroscopy“, Physical Review B **63**, 155102 (2001).
- ¹¹¹A. Winkelmann, V. Sametoglu, J. Zhao, A. Kubo und H. Petek, „Angle-dependent study of a direct optical transition in the *sp* bands of Ag(111) by one- and two-photon photoemission“, Physical Review B **76**, 195428 (2007).
- ¹¹²Y. Pavlyukh, M. Schüler und J. Berakdar, „Single- or double-electron emission within the Keldysh nonequilibrium Green’s function and Feshbach projection operator techniques“, Physical Review B **91**, 155116 (2015).
- ¹¹³A. F. Santander-Syro, O. Copie, T. Kondo, F. Fortuna, S. Pailhès, R. Weht, X. G. Qiu, F. Bertran, A. Nicolaou, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, G. Herranz, M. Bibes, N. Reyren, Y. Apertet, P. Lecoeur, A. Barthélémy und M. J. Rozenberg, „Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃“, Nature **469**, 189–193 (2011).
- ¹¹⁴W. Meevasana, P. D. C. King, R. H. He, S.-K. Mo, M. Hashimoto, A. Tamai, P. Songsiriritthigul, F. Baumberger und Z.-X. Shen, „Creation and control of a two-dimensional electron liquid at the bare SrTiO₃ surface“, Nature Materials **10**, 114–118 (2011).
- ¹¹⁵S. M. Walker, F. Y. Bruno, Z. Wang, A. de la Torre, S. Riccò, A. Tamai, T. K. Kim, M. Hoesch, M. Shi, M. S. Bahramy, P. D. C. King und F. Baumberger, „Carrier-Density Control of the SrTiO₃(001) Surface 2D Electron Gas studied by ARPES“, Advanced Materials **27**, 3894–3899 (2015).

- ¹¹⁶J. F. Schooley, W. R. Hosler und M. L. Cohen, „Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃“, *Physical Review Letters* **12**, 474–475 (1964).
- ¹¹⁷D. van der Marel, F. Barantani und C. W. Rischau, „A possible mechanism for superconductivity in doped SrTiO₃“, *Physical Review Research* **1**, 013003 (2019).
- ¹¹⁸S. N. Ruddlesden und P. Popper, „New compounds of the K₂NiF₄ type“, *Acta Crystallographica* **10**, 538–539 (1957).
- ¹¹⁹B. V. Beznosikov und K. S. Aleksandrov, „Perovskite-like crystals of the Ruddlesden-Popper series“, *Crystallography Reports* **45**, 792–798 (2000).
- ¹²⁰T. Oguchi, „Electronic band structure of the superconductor Sr₂RuO₄“, *Physical Review B* **51**, 1385–1388 (1995).
- ¹²¹S. Ray, D. D. Sarma und R. Vijayaraghavan, „Electron-spectroscopic investigation of the metal-insulator transition in Sr₂Ru_{1-x}Ti_xO₄ ($x = 0 - 0.6$)“, *Physical Review B* **73**, 165105 (2006).
- ¹²²T. Kolodiaznyi, M. Valant, J. R. Williams, M. Bugnet, G. A. Botton, N. Ohashi und Y. Sakka, „Evidence of Eu²⁺ 4*f* electrons in the valence band spectra of EuTiO₃ and EuZrO₃“, *Journal of Applied Physics* **112**, 083719 (2012).
- ¹²³R. D. Capua, M. Verma, M. Radović, N. C. Plumb, J. H. Dil, Z. Ristić, E. B. Guedes, G. M. De Luca, D. Preziosi, Z. Wang, A. P. Weber, R. Pentcheva und M. Salluzzo, „Two-dimensional electron gas at the (001) surface of ferromagnetic EuTiO₃“, *Physical Review Research* **3**, L042038 (2021).
- ¹²⁴P. Lömker, T. C. Rödel, T. Gerber, F. Fortuna, E. Frantzeskakis, P. Le Fèvre, F. Bertran, M. Müller und A. F. Santander-Syro, „Two-dimensional electron system at the magnetically tunable EuO/SrTiO₃ interface“, *Physical Review Materials* **1**, 062001 (2017).
- ¹²⁵A. Dubroka, M. Rössle, K. W. Kim, V. K. Malik, L. Schultz, S. Thiel, C. W. Schneider, J. Mannhart, G. Herranz, O. Copie, M. Bibes, A. Barthélémy und C. Bernhard, „Dynamical Response and Confinement of the Electrons at the LaAlO₃/SrTiO₃ Interface“, *Physical Review Letters* **104**, 156807 (2010).
- ¹²⁶M. Takizawa, K. Maekawa, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira und M. Oshima, „Angle-resolved photoemission study of Nb-doped SrTiO₃“, *Physical Review B* **79**, 113103 (2009).
- ¹²⁷Y. Haruyama, Y. Aiura, H. Bando, H. Suzuki und Y. Nishihara, „Surface electronic structure of electron-doped SrTiO₃“, *Physica B: Condensed Matter* **237-238**, 380–382 (1997).
- ¹²⁸H. O. Jeschke, J. Shen und R. Valentí, „Localized versus itinerant states created by multiple oxygen vacancies in SrTiO₃“, *New Journal of Physics* **17**, 023034 (2015).

- ¹²⁹T. Higuchi, T. Tsukamoto, K. Kobayashi, Y. Ishiwata, M. Fujisawa, T. Yokoya, S. Yamaguchi und S. Shin, „Electronic structure in the band gap of lightly doped SrTiO₃ by high-resolution x-ray absorption spectroscopy“, *Physical Review B* **61**, 12860–12863 (2000).
- ¹³⁰C. Lin, C. Mitra und A. A. Demkov, „Orbital ordering under reduced symmetry in transition metal perovskites: Oxygen vacancy in SrTiO₃“, *Physical Review B* **86**, 161102 (2012).
- ¹³¹Y. Ishida, R. Eguchi, M. Matsunami, K. Horiba, M. Taguchi, A. Chainani, Y. Senba, H. Ohashi, H. Ohta und S. Shin, „Coherent and Incoherent Excitations of Electron-Doped SrTiO₃“, *Physical Review Letters* **100**, 056401 (2008).
- ¹³²G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Rogalla, „Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide“, *Applied Physics Letters* **73**, 2920–2922 (1998).
- ¹³³M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto und H. Koinuma, „Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface“, *Science* **266**, 1540–1542 (1994).
- ¹³⁴Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz und F. Lichtenberg, „Superconductivity in a layered perovskite without copper“, *Nature* **372**, 532–534 (1994).
- ¹³⁵M. Minakata und Y. Maeno, „Magnetic ordering in Sr₂RuO₄ induced by nonmagnetic impurities“, *Physical Review B* **63**, 180504 (2001).
- ¹³⁶K. Pucher, J. Hemberger, F. Mayr, V. Fritsch, A. Loidl, E.-W. Scheidt, S. Klimm, R. Horny, S. Horn, S. G. Ebbinghaus, A. Reller und R. J. Cava, „Transport, magnetic, thermodynamic, and optical properties in Ti-doped Sr₂RuO₄“, *Physical Review B* **65**, 104523 (2002).
- ¹³⁷D. E. Barlaz, R. T. Haasch und E. G. Seebauer, „Epitaxial SrRuO₃/SrTiO₃(100) analyzed using x-ray photoelectron spectroscopy“, *Surface Science Spectra* **24**, 024002 (2017).
- ¹³⁸H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, K. Fujita, H. Murakami, K. Tanaka und I. Tanaka, „Antiferromagnetic superexchange via 3d states of titanium in EuTiO₃ as seen from hybrid Hartree-Fock density functional calculations“, *Physical Review B* **83**, 214421 (2011).
- ¹³⁹R. Ranjan, H. S. Nabi und R. Pentcheva, „Electronic structure and magnetism of EuTiO₃: a first-principles study“, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 406217 (2007).
- ¹⁴⁰J.-P. Lehtiö, T. Hadamek, M. Kuzmin, P. Laukkanen und A. Demkov, „Evidence for the Eu 4f Character of Conduction-Band Edge at the Eu₂O₃ Surface Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy“, *Surface Science* **705**, 121763 (2021).

- ¹⁴¹K. Z. Rushchanskii, S. Kamba, V. Goian, P. Vaněk, M. Savinov, J. Prokleška, D. Nuzhnyy, K. Knížek, F. Laufek, S. Eckel, S. K. Lamoreaux, A. O. Sushkov, M. Ležaić und N. A. Spaldin, „A multiferroic material to search for the permanent electric dipole moment of the electron“, *Nature Materials* **9**, 649–654 (2010).
- ¹⁴²P. Lömker und M. Müller, „Redox-controlled epitaxy and magnetism of oxide heterointerfaces: EuO/SrTiO₃“, *Physical Review Materials* **3**, 061401 (2019).
- ¹⁴³R. D. Capua, M. Verma, M. Radovic, V. N. Strocov, C. Piamonteze, E. B. Guedes, N. C. Plumb, Y. Chen, M. D’Antuono, G. M. De Luca, E. Di Gennaro, D. Stornaiuolo, D. Preziosi, B. Jouault, F. Miletto Granozio, A. Sambri, R. Pentcheva, G. Ghiringhelli und M. Salluzzo, „Orbital selective switching of ferromagnetism in an oxide quasi two-dimensional electron gas“, *npj Quantum Materials* **7**, 41 (2022).
- ¹⁴⁴T Kubo und H Nozoye, „Surface structure of SrTiO₃(100)“, *Surface Science* **542**, 177–191 (2003).
- ¹⁴⁵R. Sutarto, S. G. Altendorf, B. Coloru, M. Moretti Sala, T. Haupricht, C. F. Chang, Z. Hu, C. Schübler-Langeheine, N. Hollmann, H. Kierspel, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen und L. H. Tjeng, „Epitaxial and layer-by-layer growth of EuO thin films on yttria-stabilized cubic zirconia (001) using MBE distillation“, *Physical Review B* **79**, 205318 (2009).
- ¹⁴⁶Y. Ohno und T. Urata, „Photoelectron spectra and surface valence fluctuation of Eu in the misfit-layer compound $\{(\text{EuS})_{1.15}\}_{1.5}\text{NbS}_2$ “, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (2002).
- ¹⁴⁷A. T. Kozakov, A. V. Nikol’ski, K. A. Guglev, V. G. Smotrakov, V. V. Eremkin und E. M. Panchenko, „Electronic structure of single-crystal RMn_2O_5 multiferroics (R = Y, Bi, Eu, Gd) according to X-ray photoelectron spectroscopy data“, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* **6**, 738–747 (2012).
- ¹⁴⁸A. Föhlisch, P. Feulner, F. Hennies, A. Fink, D. Menzel, D. Sanchez-Portal, P. M. Echenique und W. Wurth, „Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain“, *Nature* **436**, 373–376 (2005).
- ¹⁴⁹W Wurth und D Menzel, „Ultrafast electron dynamics at surfaces probed by resonant Auger spectroscopy“, *Chemical Physics* **251**, 141–149 (2000).
- ¹⁵⁰C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, W. Wurth und D. Menzel, „Ultrafast Charge Transfer Times of Chemisorbed Species from Auger Resonant Raman Studies“, *Physical Review Letters* **80**, 1774–1777 (1998).
- ¹⁵¹Z. Wang, S. McKeown Walker, A. Tamai, Y. Wang, Z. Ristic, F. Y. Bruno, A. de la Torre, S. Riccò, N. C. Plumb, M. Shi, P. Hlawenka, J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, T. K. Kim, M. Hoesch, P. D. C. King, W. Meevasana, U. Diebold, J. Mesot, B. Moritz, T. P. Devereaux, M. Radovic und F. Baumberger, „Tailoring the nature and strength of

- electron–phonon interactions in the SrTiO₃(001) 2D electron liquid“, *Nature Materials* **15**, 835–839 (2016).
- ¹⁵²P. A. Cox, R. G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett und C. C. Naish, „The metal-to-semiconductor transition in ternary ruthenium (IV) oxides: a study by electron spectroscopy“, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16**, 6221 (1983).
- ¹⁵³H. T. Nguyen-Truong, „Low-energy electron inelastic mean free path in materials“, *Applied Physics Letters* **108**, 172901 (2016).
- ¹⁵⁴M. A. Flores-Mancera, J. S. Villarrubia und G. Massillon-JL, „Electron Inelastic Mean Free Paths for LiF, CaF₂, Al₂O₃, and Liquid Water from 433 keV down to the Energy Gap“, *ACS Omega* **5**, 4139–4147 (2020).

Danksagung

Die vergangenen Jahre zählen aus vielen Gründen zu den anstrengendsten, jedoch aus viel mehr Gründen zu den schönsten Jahren meines Lebens. Bei allen Schwierigkeiten konnte ich auf viele Menschen zählen, die mir geholfen und mich in die richtige Richtung geleitet haben. Ich danke Prof. Widdra ohne den die Projekte schon scheitern würden bevor sie ganz zu Ideen gereift sind und seinem guten Augenmaß, ohne seinen jahrelangen Einsatz wäre nichts davon möglich. Ich danke meinem Mentor und Freund Cheng-Tien für die viele Energie, die er in meine Ausbildung im Master und meine ersten Jahre als Doktorand gesteckt hat und für seine Ruhe, mit der er unsere lebhaften Diskussionen zu einem sinnvollen Gespräch machte.

Außerdem danke ich Michael Huth, Andreas Trützschler und Frank Schumann, die mit CT und mir in meinen ersten Jahren am Max-Planck-Institut ein buntes DPE-Team bildeten. Ohne ihre ausdauernde Anleitung wäre ich in diesem großen Labor nicht nur allein, sondern verloren gewesen. Die Freundschaften, die aus dieser Zeit entstanden, zählen für mich zu den Wertvollsten.

Nach dem Umzug des Labors vom MPI zur Uni wurde klar, dass zwar das alte Team zerstreut war, ich dafür aber in meiner Fachgruppe herzlich aufgenommen wurde. Ohne Ralfs Unterstützung in allen technischen Belangen und die tatkräftige Hilfe der ganzen Gruppe hätte der Zusammenbau und Neuaufbau des HYdra-Experiments nicht funktioniert, nicht zu denken an alle Upgrades, die folgten. Währenddessen waren die lebhaften Gespräche unter uns Doktoranden und der Zusammenhalt in unserer Gruppe einer der Gründe, warum ich beinahe jeden Tag fröhlich auf Arbeit kam, egal wie anstrengend der Tag aussah. Die Gespräche mit Hannes und Kathi waren es, die meine Arbeit beflügelten.

Darüber hinaus habe ich am Heide-Campus viele Freunde gefunden, mit denen ich so schöne Zeit verbracht habe und die ich nicht mehr missen will. Ihre herzliche Art machte in ein paar Minuten gemeinsamen Mensaessens einen halben Tag Ärger problemlos wieder wett. Ich hoffe ihr bleibt alle noch lange Teil meines Lebens.

In der Tradition einer Publikation kommt zuletzt, wer die Idee hatte und alles möglich macht. Mein größter Dank gilt meiner Familie, meiner Mutter, meinem Bruder und meinen lieben Großeltern. Wir sind für immer verbunden und Teil voneinander. Ich kann kaum zu Ausdruck bringen, was ihr mir bedeutet und wie viel von dieser Arbeit im Kern von euch stammt. Dank euch fühle ich mich frei, zu tun, was mir möglich ist - und kann erkennen, was unmöglich ist.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich gemäß §5, Abs. 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 13.07.2016, die vorliegende Dissertation

Laser-basierte Doppelphotoemission an Metallen und oxidischen Perovskiten

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), 11. März 2024

Robin Kamrla

Lebenslauf

Persönliche Informationen

Name | Robin Kamrla

Ausbildung

2017 – 2023	Promotion (Dr. rer. nat.) in der Gruppe von Prof. Dr. W. Widdra an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Thema der Promotion <i>Laser-basierte Doppelphotoemission an Metallen und oxidischen Perovskiten</i>
2014 – 2017	Master of Science (Master Sc.) in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Masterarbeit <i>Entwicklung eines Aufbaus zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie mittels MHz hoher Harmonischer</i>
2011 – 2014	Bachelor of Science (Bachelor Sc.) in Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Thema der Bachelorarbeit <i>Induzierte photovoltaische Effekte</i>
1999 – 2011	Allgemeine Hochschulreife Diesterweg - Gymnasium Plauen

Halle (Saale), 11. März 2024

Publikationsliste

- A. Trützscher, M. Huth, C.-T. Chiang, R. Kamrla, F.O. Schumann, J. Kirschner, und W. Widdra
Band-Resolved Double Photoemission Spectroscopy on Correlated Valence Electron Pairs in Metals
Phys. Rev. Lett. **118**, 136401 (2017)
- M. Huth, A. Trützscher, C.-T. Chiang, R. Kamrla F. O. Schumann, und W. Widdra
Extended energy range analysis for angle-resolved time-of-flight photoelectron spectroscopy
J. App. Phys. **124**, 164507 (2018)
- R. Kamrla, A. Trützscher, M. Huth, C.-T. Chiang, F.O. Schumann, und W. Widdra
SiO₂/Si(001) studied by time-resolved valence band photoemission at MHz repetition rates: Linear and nonlinear excitation of surface photovoltage
J. Vac. Sci. Technol. A **37**, 021101 (2019)
- C.-T. Chiang, A. Trützscher, M. Huth, R. Kamrla, F. O. Schumann, und W. Widdra
Laser-based double photoemission spectroscopy at surfaces
Prog. Surf. Sci. **95**, 100572 (2020)
- Y.W. Windsor, D. Zahn, R. Kamrla, J. Feldl, H. Seiler, C.-T. Chiang, M. Ramsteiner, W. Widdra, R. Ernstorfer, und L. Rettig
Exchange-Striction Driven Ultrafast Nonthermal Lattice Dynamics in NiO
Phys. Rev. Lett. **126**, 147202 (2021)
- R. Kamrla, W. Widdra, C.-T. Chiang, und F. O. Schumann
Electron pair emission from surfaces: Some general experimental considerations
J. Electron Spectros. Relat. Phenomena **257**, 147185 (2022)