Untersuchung der anisotropen dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte in Graphit und des Legierungseinflusses im Cu-Ni-System

DISSERTATION
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Tim Sattler
aus Hannover

Hamburg
2000

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. J. R. Schneider Prof. Dr. F. Bell
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. J. R. Schneider Prof. Dr. D. Heitmann
Datum der Disputation:	25.08.2000
Dekan des Fachbereichs Physik und Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. F.-W. Büßer

Zusammenfassung

Anisotropien in der elektronischen Struktur von Graphit und der Legierungseinfluß auf die Elektronenimpulsdichte im Kupfer-Nickel-System wurden mit inelastischer Photon-Elektron-Streuung, der sogenannten (γ,eγ)-Reaktion, untersucht. Durch den koinzidenten Nachweis des gestreuten Photons mit dem Rückstoßelektron ist die Kinematik des Streuprozesses vollständig festgelegt, und der Impuls des Elektrons im Anfangszustand kann eindeutig rekonstruiert werden. Der entsprechende dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt ist proportional zur dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte. Die Integration über die Ebene senkrecht zum Streuvektor in einem klassischen Comptonexperiment und der damit verbundene Informationsverlust können so vermieden werden. Die wesentliche Schwierigkeit in einem (γ,eγ)-Koinzidenzexperiment besteht in der elastischen Vielfachstreuung der Rückstoßelektronen in der Probe, die zu einer Verfälschung der Impulsinformation führt. Die mittlere freie Weglänge für die inkohärente elastische Streuung von Elektronen mit einer Energie von einigen zehn keV liegt in der Größenordnung von 100 nm. Es werden daher dünnste, freitragende Proben benötigt. Wegen der hohen erforderlichen Rückstoßenergien und des kleinen Wirkungsquerschnitts für die Comptonstreuung können koinzidente Zählraten in der Größenordnung von einigen Hz nur an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation erzielt werden. Die vorgestellten Messungen wurden bei einer Photonenenergie von 180 keV an der Undulatorstrahlführung am Speicherring PETRA II des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY) durchgeführt. Durch den erstmaligen Einsatz von positionsempfindlichen Detektoren im Elektronen- *und* Photonenzweig konnte die experimentelle Auflösung signifikant verbessert werden. Die untersuchten, 20 nm dünnen Graphitproben wurden durch thermische Verdampfung (ec) bzw. Laserplasmaablation (lpa) hergestellt. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen eine statistische Verteilung der graphitischen Ebenen in der lpa-Folie, während die ec-Folie eine ausgeprägte Orientierung der c-Achsen parallel zur Oberflächennormale aufweist. Die beobachteten Anisotropien in der Differenz der experimentellen Impulsdichten wurden mit modernen Bandstrukturrechnungen verglichen: einer *Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital-* (FP-LMTO), einer *Modified-Augmented-Plane-Wave-* (MAPW) und einer empirischen Pseudopotentialrechnung (PP). Zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wurde die sogenannte Lam-Platzman-Korrektur für Graphit berechnet. Die FP-LMTO- und MAPW-Ergebnisse beschreiben die experimentellen Daten besser als die PP-Rechnung, wobei die MAPW-Rechnung insgesamt bevorzugt erscheint. Ergänzend wurden energieaufgelöste Schnitte durch die Impulsdichte mit dem (e,2e)-Spektrometer an der *Australian National University* gemessen. Diese zeigen eine starke Abhängigkeit der Intensität der π- und σ-Zustände von der Textur der Folien. Der Einfluß der Legierungbildung auf die Elektronenimpulsdichte im Cu-Ni-System wurde an zwei Cu-Ni-Sandwichfolien mit einer Dicke von jeweils 44 nm und einem Kupferanteil von 50 % bzw. 75 % sowie zwei Cu-Ni-Legierungsfolien gleicher Dicke, die durch Interdiffusion hergestellt wurden, untersucht. Ein Vergleich der zweifach-integrierten experimentellen Impulsdichten zeigt einen kleinen Legierungseffekt, der von einer Rechnung in der Korringa-Kohn-Rostoker-*Coherent-Phase-Approximation* mit zufriedenstellender Übereinstimmung wiedergegeben wird.

Study of the Anisotropic Three-Dimensional Electron Momentum Density in Graphite and the Influence of Alloying in the Cu-Ni System

Abstract

Anisotropies in the electronic structure of graphite and the influence of alloying on the electron momentum density in the copper-nickel system have been studied by inelastic photon scattering, i.e., the so-called (γ,eγ) reaction. By coincident detection of the scattered photon and the recoil electron the scattering kinematics are completely determined, and the momentum of the electron in its initial state can be reconstructed in a well-defined way. The corresponding triple-differential cross section is proportional to the three-dimensional electron momentum density. Thus, the integration over a plane perpendicular to the scattering vector in a classical Compton experiment and the resulting loss of information can be avoided. The main difficulty of a (γ,eγ) coincidence experiment originates in the elastic multiple scattering of the recoil electrons within the sample, which disturbs the determination of the electron momentum. Since the mean free path for incoherent elastic scattering of electrons with an energy of some ten keV is about 100 nm only, self-supporting samples as thin as possible are required. Due to the necessary high recoil energy and the small cross section for Compton scattering, coincidence count rates of a few Hz can only be obtained at third-generation synchrotron radiation sources. The reported measurements have been conducted with a photon energy of 180 keV at the undulator beamline at the storage ring PETRA II of the Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY). For the first time position sensitive detectors were utilized in *both* the electron and photon branch yielding a significant improvement of the experimental resolution. The 20 nm-thin graphite foils studied were made by thermal evaporation (ec) and laser plasma ablation (lpa) respectively. Electron diffraction studies revealed a random distribution of the graphitic planes within the lpa-foil, while the ec-foil showed a pronounced orientation of the *c*-axes parallel to the surface normal. The anisotropies observed in the difference of the experimental momentum densities were compared with modern band structure calculations: a full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO), a modified augmented plane wave (MAPW) and an empirical pseudopotential (PP) calculation. Electron correlation effects were taken into account by the so-called Lam-Platzman correction. The FP-LMTO and MAPW results describe the experimental data better than the PP calculation with an overall tendency of the MAPW calculation to be superior to FP-LMTO. In addition, energy-resolved cuts through the momentum density were obtained with the (e,2e) spectrometer at the Australian National University. These measurements clearly indicate a strong dependence of the intensity of π and σ states on the foils' texture. The influence of alloying on the electron momentum density in the Cu-Ni system was studied using two 44 nm-thin Cu-Ni sandwich foils with a copper portion of 50 % and 75 % respectively and two Cu-Ni alloy films, which were at each case obtained from an identical sandwich foil by interdiffusion. A comparison of the twofold-integrated experimental momentum densities revealed a small alloying effect, which was reproduced with reasonable accuracy by a calculation within the Korringa-Kohn-Rostoker coherent phase approximation scheme.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Berechnungen der elektronischen Struktur von kristallinen Festkörpern stellen ein bedeutendes Arbeitsgebiet der modernen Physik dar. Die Lösung des zugrundeliegenden Vielteilchenproblems erfordert weitreichende Näherungsverfahren. Daher wird dem Vergleich der theoretischen Resultate mit experimentellen Ergebnissen große Aufmerksamkeit zuteil. So wurden zahlreiche Methoden entwickelt, um die Energiedispersion oder Zustandsdichte der Bänder zu untersuchen; z B. Photoemissionsspektroskopie [NNM$^+$96], inelastische Röntgenstreuung [SBN$^+$88], Elektronen-Energieverlustspektroskopie [KMP78] oder Röntgenabsorptionsspektroskopie [SGM$^+$94], um nur einige zu nennen. Dagegen widmen sich nur wenige Methoden den direkt von der Wellenfunktion abgeleiteten Größen wie der Elektronendichte im Orts- oder Impulsraum.

Eine Methode zur Bestimmung der Impulsdichte der Elektronen ist die Comptonstreuung [Wil77], also die tief inelastische Streuung von Photonen an freien oder schwach gebundenen Elektronen. Bereits wenige Jahre nach der ersten Beschreibung dieses Streuprozesses im Jahre 1922 durch A. H. Compton [Com23a, Com23b] wurde die beobachtete Verbreiterung der Comptonlinie als Dopplerverbreiterung aufgrund der Bewegung der Elektronen in der Probe erklärt [Jau25, DuM29]. Jedoch erst mit dem Aufkommen leistungsfähiger Festkörperdetektoren sowie einem tieferen Verständnis der theoretischen Grundlagen [PT65] in den 60er Jahren entwickelte sich die Comptonspektroskopie zu einer Standardtechnik bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern [Coo85].

Der *zweifach*-differentielle Wirkungsquerschnitt, der die Energie- und Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Photonen beschreibt, ist in der sogenannten *Impulsapproximation* [EP70] proportional zum Comptonprofil, welches eine Projektion der dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte auf die Richtung des Streuvektors im Impulsraum darstellt. Der Informationsverlust erfolgt, da der Impuls des Rückstoßelektrons in einem konventionellen Comptonexperiment unbekannt bleibt. Weist man hingegen in Koinzidenz mit dem gestreuten Photon auch das Rückstoßelektron nach, so ist die Streukinematik vollständig festgelegt und der primäre Impuls des Elektrons kann eindeutig rekonstruiert werden. Der entsprechende *dreifach*-differentielle Wirkungsquerschnitt ist proportional zur dreidimensionalen Impulsdichte [BRSD90].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit koinzidenter Comptonspektroskopie die anisotrope dreidimensionale Impulsdichte an dem Schichtsystem Graphit zu messen und die Ergebnisse mit modernen Bandstrukturrechnungen zu vergleichen. Ferner wurde der Einfluß der Legierungsbildung auf die elektronische Impulsdichte am Beispiel des Kupfer-Nickel-Systems untersucht.

Das erste koinzidente Comptonexperiment wurde bereits 1925 von Bothe und Geiger [BG25] durchgeführt. Sie widerlegten damit eine These von Bohr, Kramers und Slater [BKS24], daß Energie- und Impulserhaltung nur im statistischen Mittel Gültigkeit haben sollten. Bothe und Maier-Leibnitz [BML36] sowie Cross und Ramsey [CR50] wiederholten das Experiment jeweils mit deutlich verbesserter Zeit- und Winkelauflösung. Diese Experimente zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen dem Impuls des gestreuten Photons und der Emissionsrichtung der Rückstoßelektronen, der Einfluß des primären Elektronenimpulses konnte jedoch noch nicht aufgelöst werden. Erst 1988 wurde die prinzipielle Durchführbarkeit eines koinzidenten Comptonexperimentes unter Verwendung der 320 keV-Strahlung einer hochradioaktiven γ-Quelle an einer 20 μm dicken Aluminiumfolie nachgewiesen [RBS89, RBSD89]. Die neue experimentelle Technik wurde in Anlehnung an die bereits etablierte (e,2e)-Methode [DR96] (γ,eγ)-Spektroskopie genannt.

Die wesentliche Schwierigkeit bei der Durchführung eines (γ,eγ)-Koinzidenzexperiments resultiert aus der elastischen Vielfachstreuung der Rückstoßelektronen in der Probe. So beträgt die mittlere freie Weglänge λ für die inkohärente elastische Streuung von 70 keV-Elektronen in Kohlenstoff etwa 90 nm [MS97]. Um eine weitgehend unverfälschte Richtungs- und damit Impulsinformation zu erhalten, ist es daher notwendig, möglichst hohe Rückstoßenergien – und folglich primäre Photonenenergien – sowie dünnste, freitragende Proben, deren Dicke in der Größenordnung von λ liegt, einzusetzen. Diese Anforderungen haben gravierenden Einfluß auf die zu erwartende koinzidente Zählrate. Zwar ist der Comptonstreuprozeß bei Energien oberhalb 100 keV für Elemente mit kleiner Kernladungszahl Z der dominierende Wechselwirkungsprozeß gegenüber Photoeffekt und Rayleighstreuung [HGØ80], jedoch ist der totale Wirkungsquerschnitt relativ klein ($\simeq$ 1 barn). So beträgt die mittlere freie Weglänge für die Comptonstreuung in Kohlenstoff bei einer Photonenenergie von 180 keV etwa 3 cm [HVB$^+$75], während die Dicke einer typischen Graphitfolie im (γ,eγ)-Experiment bei 20 nm liegt, d. h. es wird nur ungefähr eines von 10^6 Photonen gestreut. Eine möglichst genaue Bestimmung des Primärimpulses erfordert zudem, daß Photonen- und Elektronendetektor jeweils nur kleine Raumwinkelelemente ($\simeq 10^{-4}$ sr) erfassen, was unter der Annahme einer isotropen Winkelverteilung der gestreuten Photonen einen weiteren Faktor 10^{-5} ergibt. Damit wird selbst bei grober Impulsauflösung ein primärer Photonenfluß von 10^{12} Photonen/s benötigt, um eine Koinzidenzrate von einigen Hz zu erhalten. Derartige monochromatische Photonenflüsse bei Photonenenergien über 150 keV stehen nur an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation zur Verfügung, in denen zur Erzeugung hochenergetischer Photonen sogenannte *Wiggler* oder *Undulatoren* eingesetzt werden.

Die ersten Messungen von Winkelkorrelationsprofilen, d. h. der über eine Richtung im Impulsraum integrierten Impulsdichte, erfolgten für Aluminium an einem Wigglermeßplatz am Speicherring DORIS III des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) [TSB93]. Die erste vollständige Bestimmung der dreidimensionalen Impulsdichte gelang schließlich für Graphit an der Undulatorstrahlführung des Speicherrings PETRA II [KTSS$^+$96], an der auch alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten (γ,eγ)-Messungen durchgeführt wurden.

Das erste Kapitel gibt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der (γ,eγ)-Spektroskopie. Da die Berechnung der Elektronenimpulsdichte heutzutage meist im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie [Koh99] erfolgt, werden zunächst die Grundlagen dieser Theorie vorgestellt. Außerdem werden die relativistische Kinematik des Comptonstreuprozesses sowie die relevanten Wirkungsquerschnitte diskutiert.

Der Aufbau des neuen (γ,eγ)-Spektrometers am Meßplatz PETRA 2 ist Gegenstand des zweiten Kapitels. Dabei wurden erstmals positionsempfindliche Flächendetektoren im Elektronen- *und* im Photonenzweig eingesetzt, weshalb besonders auf die modifizierten Detektoren und die Koinzidenzelektronik eingegangen wird. Mit der Impulsauflösung und der Granularität werden ferner die wichtigsten Größen zur Beschreibung des Spektrometers eingeführt. Abschließend wird der verbleibende Einfluß der Vielfachstreuung diskutiert.

Im dritten Kapitel werden die Ergebnisse der (γ,eγ)-Messungen an zwei polykristallinen Graphitfolien mit unterschiedlicher Textur präsentiert. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Auflösung charakteristischer Anisotropieeffekte gelegt. Zum Vergleich mit der experimentellen Impulsdichte standen drei moderne Bandstrukturrechnungen zur Verfügung. Ergänzend wurden die Proben mit der (e,2e)-Methode studiert.

Im vierten Kapitel finden sich schließlich die Resultate der (γ,eγ)-Messungen, in denen der Einfluß der Legierungsbildung auf die Impulsdichte im Kupfer-Nickel-System untersucht wurde.

Im Rahmen dieser Arbeit werden atomare Einheiten verwendet, d. h. das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum $\hbar$, die Elementarladung e sowie die Ruhemasse des Elektrons m_{e} sind auf eins normiert. Für die Lichtgeschwindigkeit ergibt sich in diesen Einheiten $c = 137$. Damit werden Längen in Einheiten des Bohrschen Radius $a_0 = 0.53 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$, Energien in der Einheit Hartree (ha) mit $1\,\mathrm{ha} = 27.214\,\mathrm{eV}$ und Impulse in atomaren Einheiten (*atomic units*; a.u.) mit $1\,\mathrm{a.u.} = 1.99 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{kg\,m/s}$ angegeben.

1 Grundlagen der (γ,eγ)-Spektroskopie

Die (γ,eγ)-Spektroskopie ist eine Meßtechnik, die durch den koinzidenten Nachweis der Streupartner in einem Comptonexperiment die vollständige Bestimmung der dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte im Festkörper erlaubt. Das vorliegende Kapitel gibt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen dieser Methode. Die Beschreibung der Impulsdichte und anderer elektronischer Grundzustandseigenschaften im kristallinen Festkörper erfolgt heutzutage meist im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie. Die wesentlichen Aspekte dieser Theorie in der sogenannten lokalen Dichtenäherung sind daher – nach einer einleitenden Darstellung der kristallspezifischen Eigenschaften – Gegenstand des ersten Abschnittes. Im zweiten Abschnitt wird die relativistische Kinematik des Comptonstreuprozesses diskutiert. In diesem Zusammenhang werden auch die Transformationsgleichungen zur Rekonstruktion des primären Elektronenimpulses aus den Meßgrößen für die spezifische Streugeometrie des (γ,eγ)-Experiments hergeleitet. Anschließend wird gezeigt, daß der dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt in einem koinzidenten Comptonexperiment direkt proportional zu der gesuchten Verteilung, der dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte, ist. Um schließlich einen ersten Einblick in die charakteristischen Eigenschaften der (γ,eγ)-Spektroskopie zu geben, werden im letzten Abschnitt weitere experimentelle Techniken vorgestellt, die eine Bestimmung der Elektronenimpulsdichte ermöglichen.

1.1 Die Elektronenimpulsdichte

Der Zustand eines Elektrons wird durch seine Wellenfunktion ψ vollständig beschrieben. Die Darstellungen der Wellenfunktion im Ortsraum $\psi(\mathbf{r})$ und im Impulsraum $\chi(\mathbf{p})$ gehen dabei durch Fouriertransformation ineinander über, sind also vollkommen äquivalent. Der Messung zugänglich ist jedoch nur das Betragsquadrat der Wellenfunktion, also die Ladungsdichte $n(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$ bzw. die Impulsdichte $\rho(\mathbf{p}) = |\chi(\mathbf{p})|^2$. Diese als Wahrscheinlichkeitsdichten interpretierten Größen enthalten folglich komplementäre Information über das betrachtete System. Der Zusammenhang zwischen der Wellenfunktion und verschiedenen Observablen ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.

Bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern lassen sich entsprechend zwei Klassen von Streuexperimenten unterscheiden. In *elastischen* Experimenten,

$$
\begin{tikzcd}
F(\mathbf{p}) \arrow[r, leftrightarrow, "\mathrm{FT}"] & n(\mathbf{r}) \\
\chi(\mathbf{p}) \arrow[r, leftrightarrow, "\mathrm{FT}"] \arrow[u, "\mathrm{AK}"'] \arrow[d, "||^2"'] & \psi(\mathbf{r}) \arrow[u, "||^2"] \arrow[d, "\mathrm{AK}"] \\
\rho(\mathbf{p}) \arrow[r, leftrightarrow, "\mathrm{FT}"] & B(\mathbf{r})
\end{tikzcd}
$$

Abbildung 1.1: *Der Zusammenhang zwischen der Einelektronen-Wellenfunktion und verschiedenen Observablen im Impuls- und im Ortsraum (nach [Coo85]). Der Übergang von der Impulsraum- in die Ortsraumdarstellung der Wellenfunktion* $\chi(\mathbf{p})$ *bzw.* $\psi(\mathbf{r})$ *geschieht durch Fouriertransformation (FT). Die beidseitig angebrachten Pfeile kennzeichnen die Reversibilität des Vorgangs. Bei der Bildung des Betragsquadrates (* $||^2$*) und der Autokorrelation (AK) handelt es sich hingegen um irreversible Operationen. Folglich enthalten die Ladungsdichte* $n(\mathbf{r})$ *bzw. der Formfaktor* $F(\mathbf{p})$ *einerseits sowie die Impulsdichte* $\rho(\mathbf{p})$ *bzw. der reziproke Formfaktor* $B(\mathbf{r})$ *andererseits komplementäre Information.*

z. B. bei der Elektronen- oder Röntgenbeugung, wird der Formfaktor

$$F(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3\mathbf{r}\, |\psi(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{pr}} = \int d^3\mathbf{p}'\, \chi^*(\mathbf{p}')\chi(\mathbf{p}'+\mathbf{p}) \; , \tag{1.1}$$

d. h. die Fouriertransformierte der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$, bestimmt; man erhält dadurch Informationen über die atomare Struktur im zeitlichen Mittelwert. *Inelastische* Experimente, so auch das (γ,eγ)-Experiment, sind hingegen empfindlich auf die Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ und stellen einen Zugang zur Dynamik des streuenden Systems dar. Dabei ist zu beachten, daß der größte Beitrag zu den Maxima der Impulsdichte auf die langsamen, schwach lokalisierten Valenzelektronen zurückzuführen ist, die aufgrund ihrer Bedeutung für viele physikalische und chemische Materialeigenschaften besonders interessant sind.

1.1.1 Die Impulsdichte im kristallinen Festkörper

Reale Festkörper bestehen aus Elektronen und Kernen in der Größenordnung von 10^{23} Teilchen, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Bei der Lösung der Schrödingergleichung für ein solches Vielteilchensystem sind daher geeignete Näherungsverfahren anzuwenden.* Die erste Vereinfachung bei der Betrachtung der elektronischen Struktur ist die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung. Da die Masse der Atomkerne typisch um den Faktor 10^4 bis 10^5 größer ist als die Elektronenmasse, können die Kerne relativ zu den Elektronen als ruhend betrachtet werden. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für das N-Elektronensystem, das durch die Vielteilchen-Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ beschrieben wird, lautet dann

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{1.2}$$

*Für einen Festkörper bilden die Eigenwerte zur Energie E quasikontinuierliche *Bänder*, weshalb die im folgenden vorgestellten Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödingergleichung allgemein unter dem Begriff *Bandstrukturrechnungen* zusammengefaßt werden.

mit dem Hamiltonoperator

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2_{\mathbf{r}_i} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \ , \tag{1.3}$$

wobei der Vektor $\mathbf{r}_i$ die Position des i-ten Elektrons bezeichnet. Das Vielteilchenpotential $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N)$ berücksichtigt sowohl die Coulombwechselwirkung der Elektronen mit den Kernen, als auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Mit den heute eingesetzten Rechnerarchitekturen erreicht man bei der Lösung der Gleichung (1.2) schon für ein System mit $N \approx 20$ die theoretische Leistungsgrenze [Koh99]. Man reduziert daher das Vielteilchenproblem auf die Lösung der N Einteilchen-Schrödingergleichungen für jedes Elektron i mit der Wellenfunktion ψ_i in einem effektiven Potential U.

Für *kristalline* Festkörper ergibt sich schließlich eine weitere Vereinfachung aus der räumlich periodischen Struktur des Gitters, das als perfekt und unendlich ausgedehnt angenommen wird. Das effektive Einelektronenpotential U folgt dann der Gitterperiodizität:

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \ . \tag{1.4}$$

Dabei beschreibt $\mathbf{R}$ einen beliebigen Translationsvektor des zugrundeliegenden Gitters. Die Periodizität des Potentials U führt dazu, daß die Wellenfunktionen ψ ebenfalls gitterperiodisch sind. Dies ist die Aussage des Blochschen Theorems [AM76]:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \ . \tag{1.5}$$

Die Einelektronen-Wellenfunktionen $\psi_{i,\mathbf{k}}$ werden durch den Kristallimpuls $\mathbf{k}$ und den Bandindex i charakterisiert. Die Wellenfunktionen $\psi_{i,\mathbf{k}}$ und $\psi_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ besitzen jeweils den gleichen Energieeigenwert $E_{i,\mathbf{k}}$. Der Kristallimpuls $\mathbf{k}$ wird daher auf die erste Brillouinzone beschränkt. Eine Lösung der Einelektronen-Schrödingergleichung, die der Randbedingung (1.5) genügt, ist die sogenannte Blochfunktion:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{mit} \quad u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \ . \tag{1.6}$$

Die Funktion $u_{i,\mathbf{k}}$ erscheint darin als gitterperiodischer Modulationsfaktor einer ebenen Welle. Da der Kristallimpuls $\mathbf{k}$ unter der Annahme periodischer Born-von-Karman-Randbedingungen nur diskrete Werte annehmen darf, läßt sich die Blochfunktion (1.6) in eine Fourierreihe nach den reziproken Gittervektoren $\mathbf{G}$ mit den Koeffizienten $A_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ entwickeln:

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} A_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k})\, e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \ . \tag{1.7}$$

Der Übergang zur Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion $\chi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{p})$ erfolgt durch Fouriertransformation:

$$\chi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{p}) = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\ \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \ . \tag{1.8}$$

Die zentrale Größe des (γ,eγ)-Experiments, d. h. die dreidimensionale Elektronenimpulsdichte $\rho(\mathbf{p})$, erhält man hieraus durch Bildung des Betragsquadrates. Weil das (γ,eγ)-

Experiment keine zustandsselektive† Messung erlaubt, muß außerdem über alle Bänder i und Impulszustände $\mathbf{k}$ summiert werden:

$$\rho(\mathbf{p}) = 2\sum_{i,\mathbf{k}} n_{ii}(\mathbf{k})\,|\chi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{p})|^2 \ . \tag{1.9}$$

Dabei wird $n_{ii}(\mathbf{k})$ als Besetzungszahldichte des Zustands i interpretiert. Die nichtdiagonalen Elemente n_{ij}, die auf Mischungseffekte zwischen verschiedenen Bändern aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zurückgehen, werden als vernachlässigbar angenommen.‡ In einem Modell nichtwechselwirkender Teilchen, z. B. im freien Elektronengases, hat $n_{ii}(\mathbf{k})$ den Wert eins für Kristallimpulse kleiner als der Fermi-Impuls p_F und null darüber. Der Vorfaktor 2 in Gleichung (1.9) resultiert aus den zwei möglichen Spinzuständen des Elektrons. Mit den Gleichungen (1.7) und (1.8) ergibt sich schließlich unter Verwendung der Fourierintegraldarstellung der δ-Funktion

$$\rho(\mathbf{p}) = 2\sum_{i,\mathbf{k}} n_{ii}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}} \left|A_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k})\right|^2 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{k}-\mathbf{G}) \ . \tag{1.10}$$

Zur Impulsdichte tragen also alle Impulse $\mathbf{p}$ bei, für die die Beziehung $\mathbf{p} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ erfüllt ist. Die Impulsverteilung $\rho(\mathbf{p})$ bleibt dabei nicht auf die erste Brillouinzone beschränkt, sondern erstreckt sich im ausgedehnten Zonenschema. Die Intensität der Hochimpulskomponenten nimmt wegen der Gewichtung mit dem Betragsquadrat der Fourierkoeffizienten $A_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ jedoch mit dem Abstand ab.

1.1.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Heutzutage werden die meisten Bandstrukturrechnungen für kristalline Festkörper im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt, die auf das Theorem von Hohenberg und Kohn zurückgeht [HK64]. Die Hauptaussage dieses Theorems ist, daß die Grundzustandseigenschaften eines Systems von N wechselwirkenden Elektronen als Funktional der Ladungsdichte des Grundzustandes $n(\mathbf{r})$ exakt beschrieben werden können; ist $n(\mathbf{r})$ bekannt, so ist die Grundzustandsenergie E eindeutig bestimmt. Die Autoren konnten außerdem zeigen, daß das Energiefunktional $E = E[n(\mathbf{r})]$ für ein gegebenes externes Potential sein Minimum erreicht, wenn $n(\mathbf{r})$ die korrekte Ladungsdichte des Grundzustands ist.§ Die Zahl der Elektronen wird bei der Variation konstant gehalten:

$$\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\; n(\mathbf{r}) = N \ . \tag{1.11}$$

†Itou *et al.* [IKK+98, IKK+99] unternahmen erste Versuche für zustandsselektive Messungen, die die Unterscheidung von Valenz- und Rumpfzuständen erlauben, indem sie die Energieauflösung im Elektronenzweig durch Einbau eines *Time-of-Flight*-Spektrometers verbesserten.

‡Lundqvist und Lydén konnten die Gültigkeit dieser Annahme exemplarisch für das Alkalimetall Li zeigen [LL71].

§Falls der Grundzustand entartet ist, wird das Minimum für *jede* korrekte Grundzustandsladungsdichte erreicht [Koh99].

Betrachtet man ein System von N Elektronen, die sich unter dem Einfluß eines externen Potentials $v(\mathbf{r})$ und der gegenseitigen Coulomb-Abstoßung bewegen, so hat der Hamiltonoperator die Form [JG89, Koh99]

$$H = T + U + V \tag{1.12}$$

mit

$$T = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2_{\mathbf{r}_i} , \tag{1.13a}$$

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_i|} , \tag{1.13b}$$

$$V = \sum_i v(\mathbf{r}_i) . \tag{1.13c}$$

Dabei bezeichnet $\mathbf{r}_i$ die Position des i-ten Elektrons. Die ersten beiden Terme des Hamiltonoperators beschreiben die individuelle kinetische Energie der Elektronen (Gleichung (1.13a)) sowie die zwischen ihnen bestehende Coulombwechselwirkung (Gleichung (1.13b)); sie sind also unabhängig von der Umgebung, in der sich die Elektronen befinden. Für die Gesamtenergie $E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle$ des Vielteilchen-Grundzustandes Ψ ergibt sich

$$E[n(\mathbf{r})] = \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}'\, \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + G[n(\mathbf{r})] . \tag{1.14}$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem reduziert das fast unlösbare Problem, das Minimum von $\langle\tilde{\Psi}|H|\tilde{\Psi}\rangle$ unter Betrachtung der $3N$-dimensionalen Testfunktion $\tilde{\Psi}$ zu finden, auf die *scheinbar* einfache Aufgabe, das Minimum von $E[\tilde{n}(\mathbf{r})]$ bezüglich der dreidimensionalen Testfunktion $\tilde{n}(\mathbf{r})$ zu bestimmen [Koh99]. Es enthält jedoch keine Anleitung, wie die Form des Funktionals G oder der Testladungsdichten $\tilde{n}(\mathbf{r})$ auszusehen hat. Kohn und Sham [KS65] führten folgende Separation für G ein:

$$G[n(\mathbf{r})] = T_\mathrm{s}[n(\mathbf{r})] + E_\mathrm{xc}[n(\mathbf{r})] . \tag{1.15}$$

In diesem Ausdruck ist T_s die kinetische Energie des Grundzustandes eines Systems nichtwechselwirkender Elektronen mit der Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$. Der Term E_xc beschreibt die Austausch-Korrelationsenergie eines Systems wechselwirkender Elektronen; er enthält außerdem die Korrekturterme für die kinetische Energie aufgrund der Wechselwirkung. Die Ladungsdichte im Grundzustand erhält man in dieser Näherung schließlich durch Lösung eines Satzes selbstkonsistenter Einteilchengleichungen, die als Kohn-Sham-Gleichungen bekannt sind:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_\mathrm{eff}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \tag{1.16}$$

mit dem effektiven Potential

$$v_\mathrm{eff} = v(\mathbf{r}) + \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}'\, \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + v_\mathrm{xc}(\mathbf{r}) \tag{1.17}$$

und

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \ . \tag{1.18}$$

Das *lokale* Austausch-Korrelationspotential $v_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r})$ ist definiert als

$$v_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \ . \tag{1.19}$$

Formal entsprechen die Kohn-Sham-Gleichungen Einteilchen-Schrödingergleichungen mit einem effektiven Potential v_{eff}. Die Kohn-Sham-Orbitale $\phi_i(\mathbf{r})$ und die Eigenwerte ε_i besitzen jedoch keine unmittelbare physikalische Bedeutung, sondern dienen lediglich zur Bestimmung der Grundzustandsladungsdichte $n(\mathbf{r})$ sowie der Grundzustandsenergie $E[n(\mathbf{r})]$. Um die Elektronenimpulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ oder eine andere beliebige Grundzustandsgröße $O[n(\mathbf{r})]$ aus den Funktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ zu erhalten, müssen die daraus berechneten Grundzustandserwartungswerte $O_0[n(\mathbf{r})]$ mit einem Korrelationskorrekturterm versehen werden [Bau83]:

$$O[n(\mathbf{r})] = O_0[n(\mathbf{r})] + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} E_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})](\lambda)\bigg|_{\lambda=0} \ . \tag{1.20}$$

Der Korrekturterm ergibt sich unter Benutzung des Hellman-Feynman-Theorems aus der Wahl eines effektiven Hamiltonoperators, der über die skalare Kopplungskonstante λ um den zum Erwartungswert $O[n(\mathbf{r})]$ gehörenden Operator $\hat{o}$ erweitert wird.

1.1.3 Die lokale Dichtenäherung

Die Kohn-Sham-Gleichungen (1.16) sind formal exakt, jedoch ist das Austausch-Korrelationsenergiefunktional $E_{\mathrm{xc}}[n(\mathbf{r})]$, das die Vielteilcheneffekte beinhaltet, in der Regel unbekannt [Koh99]. Es wird daher eine effektive Näherung für E_{xc} benötigt. Das einfachste und zugleich am häufigsten verwendete Näherungsverfahren ist die sogenannte lokale¶ Dichtenäherung (*local density approximation*; LDA) [KS65]:

$$E_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}} \equiv \int \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, n(\mathbf{r})\varepsilon_{\mathrm{xc}}\big(n(\mathbf{r})\big) \ . \tag{1.21}$$

In diesem Ausdruck ist $\varepsilon_{\mathrm{xc}}(n)$ die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron für ein *homogenes*, wechselwirkendes Elektronengas mit der Ladungsdichte $n = n(\mathbf{r})$. Die Näherung (1.21) gilt strenggenommen nur für den Fall einer langsam, d. h. auf der Längenskala der lokalen Fermi-Wellenlänge $\lambda_F \equiv [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{-1/3}$, variierenden Ladungsdichte. Obwohl diese Bedingung für kristalline Festkörper nicht erfüllt ist, hat sich gezeigt, daß DFT-Rechnungen in der LDA viele Meßgrößen in guter Übereinstimmung reproduzieren [JG89].

¶Die Bezeichnung „lokal“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß jedes Elektron einen identischen Beitrag zur Austausch-Korrelationsenergie leistet und dieser nur von den Koordinaten des jeweiligen Elektrons abhängt [Cal91].

1.1.4 Die Lam-Platzman-Korrektur

Wie in Abschnitt 1.1.2 dargelegt, besitzen die Kohn-Sham-Orbitale $\phi_i(\mathbf{r})$ den Charakter von Pseudowellenfunktionen, die ihre physikalische Bedeutung erst durch Bildung der Grundzustandsladungsdichte $n(\mathbf{r})$ nach Gleichung (1.18) erlangen. Berechnet man aus den Funktionen $\phi_i(\mathbf{r})$ die Elektronenimpulsdichte $\rho(\mathbf{p})$, so muß diese auf Elektronenkorrelationseffekte korrigiert werden. Lam und Platzman [LP74] konnten im Rahmen der LDA den folgenden Ausdruck für den Korrelationskorrekturterm herleiten:

$$\Delta\rho_{\mathrm{LP}}(p) = \frac{3}{4\pi}\int_{\Omega} \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, n(\mathbf{r}) \frac{\Delta N\big(p;n(\mathbf{r})\big)}{p_F^3\big(n(\mathbf{r})\big)} \tag{1.22}$$

mit

$$\Delta N\big(p;n(\mathbf{r})\big) \equiv N^i\big(p;n(\mathbf{r})\big) - N^f\big(p;n(\mathbf{r})\big)\ . \tag{1.23}$$

Dabei sind N^i und N^f die Besetzungszahldichten für ein homogenes, wechselwirkendes bzw. ein freies Elektronengas, und p_F ist der Fermi-Impuls. Der Zusammenhang mit Gleichung (1.10) ist im ausgedehnten Zonenschema durch die Relation [SSWK96]

$$N(\mathbf{k}) = \sum_i n_{ii}(\mathbf{k}) \tag{1.24}$$

gegeben. Die Integration in Gleichung (1.22) wird über das Volumen Ω der Wigner-Seitz-Zelle durchgeführt. Die Lam-Platzman-Korrektur bewirkt eine isotrope Intensitätsumverteilung aus dem Impulsbereich unterhalb p_F zu größeren Impulswerten, wodurch die Neigung der Dichteverteilungsfunktion im Bereich der Fermikante verringert wird.

1.2 Die Kinematik des Comptonstreuprozesses

Unter Comptonstreuung versteht man die tief inelastische Streuung von Photonen an freien oder gebundenen Elektronen. Da die primären Photonenenergien im (γ,eγ)-Experiment im Bereich hochenergetischer Röntgenstrahlung liegen, müssen alle kinematischen Rechnungen relativistisch durchgeführt werden. Dabei wird die Gültigkeit der sogenannten Impulsapproximation vorausgesetzt, d. h. die Teilchen im Ein- und Ausgangskanal des Streuprozesses werden durch ebene Wellen beschrieben (siehe Abschnitt 1.3.1). Die Bindungsenergie eines Elektrons im Festkörper ist in der Regel so niedrig, daß das Rückstoßelektron durch den Energieübertrag vom Photon in den Kontinuumszustand angeregt wird. Den Teilchen im Anfangs- und Endzustand werden die Viererimpulse $k = (\omega/c, \mathbf{k})$ bzw. $k' = (\omega'/c, \mathbf{k}')$ für das Photon und $p = (E/c, \mathbf{p})$ bzw. $p' = (E'/c, \mathbf{p}')$ für das Rückstoßelektron zugeordnet. Betrachtet man zunächst den vereinfachten Fall, daß sich das Elektron vor dem Streuprozeß in Ruhe befindet, also $\mathbf{p} = 0$ gilt, so erhält man für die Comptonenergie ω_0' des gestreuten Photons den bekannten Zusammenhang [Com23a]

$$\omega_0' = \frac{\omega}{1+\frac{\omega}{c^2}(1-\cos\theta)}\ . \tag{1.25}$$

Dabei ist θ der Winkel, unter dem das Photon gestreut wird. Der Energieübertrag auf das Rückstoßelektron ergibt sich folglich zu $\Omega_0 \equiv \omega - \omega_0'$, und der Impuls des gestreuten Elektrons ist gleich dem Streuvektor $\mathbf{q}_0 \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}_0'$. Für den Emissionswinkel ϕ_0 des Rückstoßelektrons relativ zur Einfallsrichtung des Photons folgt

$$\cot\phi_0 = \left(1 + \frac{\omega}{c^2}\right) \tan\frac{\theta}{2} \,. \tag{1.26}$$

Abbildung 1.2 zeigt die Streukinematik im (γ,eγ)-Experiment sowie die Definition des Impulskoordinatensystems, das im gesamten Verlauf dieser Arbeit Anwendung findet. Die z-Achse ist in Richtung des Streuvektors $\mathbf{q}_0$ angeordnet, die x-Achse liegt in der Streuebene, die von $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}_0'$ aufgespannt wird, und die y-Achse steht senkrecht auf der Streuebene.

Für Elektronen im Festkörper gilt im allgemeinen $\mathbf{p} \neq 0$. Neben einer Änderung der Emissionswinkel der Streupartner führt die Bewegung der Elektronen beim Comptonstreuprozeß auch zu einer Energieverteilung der gestreuten Photonen, die einer Dopplerverbreiterung der Comptonlinie bei ω_0' entspricht. Im folgenden soll daher nun der allgemeine Fall behandelt werden, daß das einfallende Photon in der Probe an einem Elektron mit der Bindungsenergie $\varepsilon > 0$ und dem unbekannten Anfangsimpuls $\mathbf{p}$, der mit der Bindungsenergie über die Dispersionsrelation $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$ korreliert ist, gestreut wird.

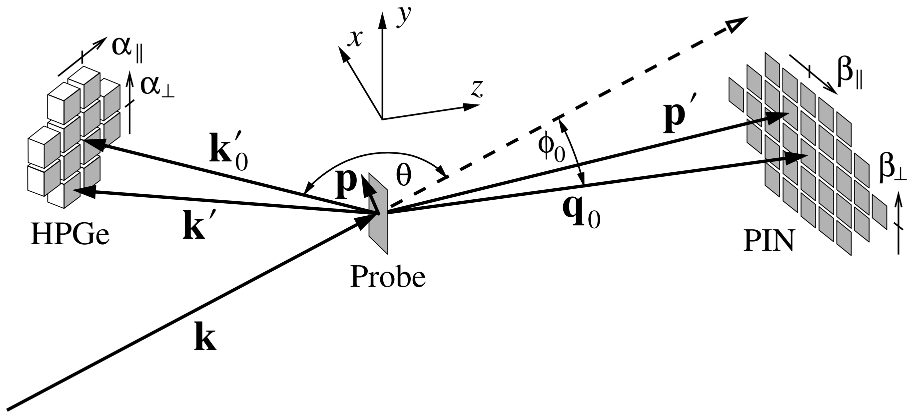


Abbildung 1.2: *Impulsdiagramm des Comptonstreuprozesses und Definition des Koordinatensystems im* (γ,eγ)*-Experiment. Ein einlaufendes Photon mit dem Impuls* $\mathbf{k}$ *wird unter dem Winkel* θ *an einem Elektron mit dem Primärimpuls* $\mathbf{p}$ *gestreut. Das Rückstoßelektron hat den Impuls* $\mathbf{p}'$*, das gestreute Photon den Impuls* $\mathbf{k}'$*. Der Streuvektor* $\mathbf{q}_0$ *bezeichnet den Impulsübertrag auf ein Elektron mit* $\mathbf{p} = 0$*; das gestreute Photon besitzt dann den Impuls* $\mathbf{k}_0'$. $\alpha_\parallel$, $\alpha_\perp$ *und* $\beta_\parallel$, $\beta_\perp$ *sind die Winkelabweichungen von* $\mathbf{k}'$ *bezüglich* $\mathbf{k}_0'$ *bzw.* $\mathbf{p}'$ *bezüglich* $\mathbf{q}_0$ *parallel und senkrecht zur Streuebene* $(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0')$*. Sie werden mit einem positionsempfindlichen Photonen- (HPGe) bzw. Elektronendetektor (PIN) experimentell bestimmt. Die Definition des verwendeten kartesischen Koordinatensystems folgt der üblichen Konvention in der Comptonspektroskopie [Coo85]. Die z-Achse zeigt in Richtung des Streuvektors* $\mathbf{q}_0$*, dessen Aufpunkt zugleich den Ursprung des Koordinatensystems festlegt, und die x-Achse liegt in der Streuebene* $(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0')$*.*

Aus der Forderung nach Energie- und Impulserhaltung folgt für die Gesamtenergie $E = \sqrt{c^4 + p^2c^2}$ und den Impuls $\mathbf{p}$ des Elektrons vor dem Streuprozeß unmittelbar

$$E = c^2 - \varepsilon(\mathbf{p}) = E' - \Omega \qquad \text{mit} \quad \Omega \equiv \omega - \omega' \tag{1.27a}$$

und

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' - \mathbf{q} \qquad \text{mit} \quad \mathbf{q} \equiv \mathbf{k} - \mathbf{k}' \ . \tag{1.27b}$$

Sind also die Impulse $\mathbf{p}'$, $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'$ experimentell festgelegt, kann der gesuchte Anfangsimpuls $\mathbf{p}$ eindeutig bestimmt werden. Im (γ,eγ)-Experiment wird aufgrund der unzureichenden Energieauflösung im Elektronenzweig, nur die Richtung des Vektors $\mathbf{p}'$, nicht aber dessen Betrag gemessen. Man berechnet p' daher aus dem Energieerhaltungssatz (1.27a) und erhält

$$p' = \sqrt{\frac{\Omega}{c^2} + 2\Omega} \ . \tag{1.28}$$

Dabei wurde die Näherung $E \simeq c^2$ verwendet, die auf der Annahme beruht, daß die Bindungsenergie eines Elektrons gegenüber seiner Ruheenergie vernachlässigt werden kann, also $\varepsilon \ll c^2$ erfüllt ist. Dies erscheint gerechtfertigt, da die Bindungsenergien der Valenzelektronen, die bei kleinen Impulsbeträgen den dominierenden Beitrag zur Elektronenimpulsdichte liefern, bei einigen Elektronenvolt liegen, ihre Ruheenergie hingegen 511 keV beträgt.

Um die Transformationsgleichungen zu berechnen, welche die Beziehung zwischen den Meßgrößen und den drei Komponenten des Impulses $\mathbf{p}$ herstellen, wird eine Taylorentwicklung der Gleichung (1.27b) nach den richtungsbestimmenden Komponenten[‖] der Vektoren $\mathbf{k}'$ und $\mathbf{p}'$ sowie der Energie ω' an der Stelle $\mathbf{p} = 0$ durchgeführt. Da die ortsauflösenden Detektoren jeweils nur kleine Raumwinkel abdecken, ist es zweckmäßig, die Entwicklung in linearer Näherung abzubrechen, also:

$$\mathbf{p} = \left.\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \varphi_{\mathbf{k}'}}\right|_{\mathbf{p}=0} \alpha_{\|} + \left.\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial y_{\mathbf{k}'}}\right|_{\mathbf{p}=0} \alpha_{\perp} + \left.\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \varphi_{\mathbf{p}'}}\right|_{\mathbf{p}=0} \beta_{\|} + \left.\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial y_{\mathbf{p}'}}\right|_{\mathbf{p}=0} \beta_{\perp} + \left.\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \omega'}\right|_{\mathbf{p}=0} \Delta\omega' \ . \tag{1.29}$$

Dabei bezeichnen $\alpha_{\|}$, $\alpha_{\perp}$ und $\beta_{\|}$, $\beta_{\perp}$ die Winkelabweichungen von $\mathbf{k}'$ bezüglich $\mathbf{k}'_0$ bzw. $\mathbf{p}'$ bezüglich $\mathbf{q}_0$ parallel und senkrecht zur Streuebene $(\mathbf{k}, \mathbf{k}'_0)$, und $\Delta\omega' = \omega' - \omega'_0$ ist die Dopplerverschiebung der Comptonenergie. An der Stelle $\mathbf{p} = 0$ gilt $\omega' = \omega'_0$, $\varphi_{\mathbf{k}} = \pi/2 - \phi_0$, $\varphi_{\mathbf{k}'} = \pi/2 - (\theta + \phi_0)$, $\varphi_{\mathbf{p}'} = \pi/2$ und $y_{\mathbf{k}} = y_{\mathbf{k}'} = y_{\mathbf{p}'} = 0$. Man erhält schließlich die Transformationsgleichungen:

$$p_x = -\frac{\omega'_0}{c} \cos(\theta + \phi_0)\, \alpha_{\|} - q_0 \beta_{\|} + \frac{1}{c} \sin(\theta + \phi_0)\, \Delta\omega' \ , \tag{1.30a}$$

$$p_y = \frac{\omega'_0}{c} \alpha_{\perp} + q_0 \beta_{\perp} \ , \tag{1.30b}$$

$$p_z = \frac{\omega'_0}{c} \sin(\theta + \phi_0)\, \alpha_{\|} - \frac{\omega}{\omega'_0 q_0} \Delta\omega' \ . \tag{1.30c}$$

[‖] Es werden spezielle Zylinderkoordinaten benutzt.

Dabei ist $q_0 = |\mathbf{q}_0|$ der mittlere Impulsübertrag auf das Rückstoßelektron. Man beachte, daß p_x in Gleichung (1.30a) auch von der Dopplerverschiebung $\Delta\omega'$ abhängt. Die Koordinatenlinien zu den Meßgrößen $\beta_{||}$ und $\Delta\omega'$ werden also im Impulsraum nicht auf ein orthogonales Gitter abgebildet. Die Koordinatenlinien zu $\Delta\omega'$ erscheinen stattdessen in der (p_x, p_z)-Ebene gegenüber der p_z-Richtung um einen Winkel δ gedreht, der sich aus den Gleichungen (1.30a) und (1.30c) mit Gleichung (1.25) ergibt:

$$\tan\delta = \frac{\omega_0'}{c^2}\sin\theta\,. \tag{1.31}$$

Diese Drehung der Koordinatenlinien hat unter anderem zur Folge, daß Schnitte durch die dreidimensionale Elektronenimpulsdichte im allgemeinen nicht symmetrisch zu $p_z = 0$ sind [KWS$^+$97].

1.3 Die Wirkungsquerschnitte

In einem Streuexperiment wird die Ereignisrate durch den differentiellen Wirkungsquerschnitt bestimmt, der sich durch Differentiation des totalen Wirkungsquerschnittes nach den jeweiligen unabhängigen Meßgrößen ergibt. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, daß der Wirkungsquerschnitt im (γ,eγ)-Experiment in der Impulsapproximation direkt proportional zur dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte ist.

1.3.1 Die relativistische Impulsapproximation

Die Comptonstreuung ist ein Prozeß der elektromagnetischen Wechselwirkung, dessen exakte Beschreibung somit im Rahmen der Quantenelektrodynamik erfolgt. Abbildung 1.3 zeigt die Feynman-Diagramme niedrigster Ordnung für den Comptonstreuprozeß, die unter Anwendung der allgemeinen Feynman-Regeln [Fey61] eine einfache Berechnung der S-Matrixelemente erlauben, welche als Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen gegebenen Anfangs- und wohldefinierten Endzuständen zu interpretieren sind.

Jauch und Rohrlich [JR76] geben für die Comptonstreuung an einem *freien* Elektron im Rahmen der Störungstheorie zweiter Ordnung folgenden Ausdruck für den totalen relativistischen Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma = \frac{1}{2c^2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{k}'\mathrm{d}^3\mathbf{p}'\,\frac{X(K,K')}{2KE'\omega'}\,\delta(p+k-p'-k') \tag{1.32}$$

mit den relativistischen Invarianten

$$K = k\cdot p = \frac{E\omega}{c^2} - \mathbf{p}\cdot\mathbf{k}\,, \tag{1.33a}$$

$$K' = k'\cdot p = \frac{E\omega'}{c^2} - \mathbf{p}\cdot\mathbf{k}' = K - \frac{\omega\omega'}{c^2}(1-\cos\theta) \tag{1.33b}$$

sowie

$$\delta(p+k-p'-k') = \delta(\mathbf{p}+\mathbf{k}-\mathbf{p}'-\mathbf{k}')\,\delta(E+\omega-E'-\omega')\,. \tag{1.34}$$

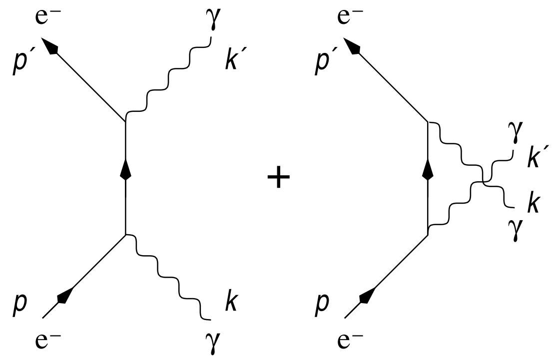


Abbildung 1.3: *Die Feynman-Diagramme für den Comptonstreuprozeß in niedrigster Ordnung (nach [Nac86]). Vertikal ist die Zeit-, horizontal eine Ortskoordinate aufgetragen.* p *und* k *sowie* p' *und* k' *sind die Viererimpulse der Teilchen im Anfangs- bzw. Endzustand. Die Comptonstreuung ist ein Prozeß mit externen Photonen und einer inneren Elektronenlinie an Stelle des virtuellen Photons bei Streureaktionen geladener Teilchen. Es existieren zwei Möglichkeiten für den intermediären Zustand. Das Elektron kann entweder zuerst ein Photon der Energie* ω *absorbieren und danach ein Photon der Energie* ω' *emittieren oder umgekehrt.*

Dabei sind p und k sowie p' und k' die Vierervektoren der Teilchen, E und E' die Gesamtenergien der Elektronen im Anfangs- bzw. Endzustand. Die δ-Funktion (1.34) gewährleistet die Energie- und Impulserhaltung. Für die Streufunktion $X(K,K')$ erhält man bei linear polarisierten** Photonen im Anfangszustand und Summation über die Polarisation der Photonen und die Spineinstellungen der Elektronen im Endzustand [BLP82]

$$X(K,K') = \frac{K}{K'} + \frac{K'}{K} + (1-P_l)\left[2c^2\left(\frac{1}{K}-\frac{1}{K'}\right)+c^4\left(\frac{1}{K}-\frac{1}{K'}\right)^2\right] . \tag{1.35}$$

Der Grad der linearen Polarisation wird durch den Stokes-Parameter P_l beschrieben [McM61]. Für linear in der Streuebene $(\mathbf{k},\mathbf{k}_0')$ polarisierte Photonen gilt $P_l = -1$, für senkrecht zur Streuebene polarisierte $P_l = +1$. Im Falle unpolarisierter Strahlung ist $P_l = 0$.

Ausgehend vom relativistischen Wirkungsquerschnitt (1.32) stellten Eisenberger und Reed [ER74] einen heuristischen Ansatz vor, um die Comptonstreuung an *gebundenen* Elektronen zu beschreiben, wobei sie ihre Rechnung aufgrund algebraischer Probleme zunächst auf einen Streuwinkel von $\theta = 180°$ beschränkten. Ribberfors [Rib75a] gelang es später, das Konzept durch die Wahl eines geeigneten Koordinatensystems auf beliebige Streuwinkel zu erweitern. Die zentrale Voraussetzung für den heuristischen Ansatz der Autoren, der schließlich von Holm [Hol88] verifiziert wurde, ist dabei die Gültigkeit der *Impulsapproximation* [EP70], in der die Endzustände der Rückstoßelektronen durch ebene Wellen angenähert werden. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn der Energieübertrag so groß ist, daß sämtliche Bindungseffekte für die Elektronen vernachlässigt

**Die im Experiment verwendete Synchrotronstrahlung weist einen hohen linearen Polarisationsgrad ($P_l \simeq -0.9$) in der Ebene des Speicherrings, die mit der Streuebene $(\mathbf{k},\mathbf{k}_0')$ identisch ist, auf.

werden können. Das Streuproblem läßt sich in dieser Näherung als inelastische Streuung eines Photons an einem stationären Wellenpaket, welches als Überlagerung ebener Wellen dargestellt wird, formulieren. Die Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ beschreibt hierbei die Wahrscheinlichkeit für die Streuung an einem freien Elektron im Zustand $|\mathbf{p}\rangle$. Den Wirkungsquerschnitt erhält man dann aus dem Ausdruck (1.32) durch Integration über jeden Zustand $|\mathbf{p}\rangle$ multipliziert mit dem Gewichtungsfaktor $\rho(\mathbf{p})$:

$$\sigma = \frac{1}{2}\int \mathrm{d}^3\mathbf{k}'\mathrm{d}^3\mathbf{p}'\mathrm{d}^3\mathbf{p}\,\frac{X(K,K')}{2EE'\omega\omega'}\,\rho(\mathbf{p})\,\delta(p+k-p'-k')\ . \tag{1.36}$$

Dabei wurde der Flußfaktor $Kc^2/E\omega$ in Gleichung (1.32), der für kollidierende Teilchenstrahlen gilt, durch 1 ersetzt.

1.3.2 Der Wirkungsquerschnitt im (γ,eγ)-Koinzidenzexperiment

Der Wirkungsquerschnitt im (γ,eγ)-Koinzidenzexperiment ergibt sich aus Gleichung (1.36) durch Differentiation nach den Meßgrößen, d. h. nach der Energie des gestreuten Photons ω' sowie den Raumwinkelelementen der Detektorpixel im Photonenzweig $\Delta\Omega_{k'}$ und im Elektronenzweig $\Delta\Omega_{p'}$. Der resultierende *dreifach*-differentielle Wirkungsquerschnitt – und damit die koinzidente Ereignisrate – ist direkt proportional zur dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ [RBS89, BTSR91]:

$$\frac{\mathrm{d}^3\sigma}{\mathrm{d}\omega'\mathrm{d}\Omega_{k'}\mathrm{d}\Omega_{p'}} = \frac{1}{2c^4}\frac{\omega'}{\omega}\frac{p'}{E}X(K,K')\rho(\mathbf{p})\ . \tag{1.37}$$

Während in der konventionellen Comptonspektroskopie selbst unter Bedingungen, bei denen der Impulsübertrag $q = |\mathbf{k}-\mathbf{k}'|$ auf das Rückstoßelektron etwa dem mittleren Impuls der gebundenen Elektronen p_{av} entspricht, keine signifikanten Abweichungen von der Impulsapproximation beobachtet wurden [MHG90, LHM96], ist im Fall des dreifach-differentiellen Wirkungsquerschnittes das Kriterium $p_{\mathrm{av}} \ll q$ zu erfüllen [KSPP98]. Im (γ,eγ)-Experiment gilt $q \simeq 75$ a.u., während der mittlere Impuls der Valenzelektronen in der Größenordnung von 1 a.u. liegt, so daß diese Bedingung gut erfüllt ist.

1.3.3 Die zweifach-differentiellen Wirkungsquerschnitte

In einem konventionellen Comptonexperiment, das die Zählrate als Funktion der Energie des gestreuten Photons ω' und des Raumwinkelelements des Photonendetektors $\Delta\Omega_{k'}$ aufzeichnet, muß der *zweifach*-differentielle Wirkungsquerschnitt betrachtet werden. Mit $\mathrm{d}\Omega_{p'} = \mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y/q^2$ und $p' \simeq q$ ergibt sich aus Gleichung (1.37) der folgende Ausdruck [Rib75a, Rib75b]:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\omega'\mathrm{d}\Omega_{k'}} \simeq \frac{1}{2c^4}\frac{\omega'}{\omega}\frac{X_{\mathrm{int}}(p_z)}{qE(p_z)}J(p_z) \tag{1.38}$$

Die Impulskomponente p_z ist dabei durch Gleichung (1.30c) mit $\alpha_{||} = 0$ gegeben, und $X_{\mathrm{int}}(p_z)$ erhält man durch Integration der Streufunktion (1.35) in der (p_x, p_y)-Ebene. Wie im nichtrelativistischen Fall [HR89] ist der relativistische Wirkungsquerschnitt (1.38) in der Impulsapproximation proportional zum Comptonprofil

$$J(p_z) = \iint \mathrm{d}p_x \mathrm{d}p_y \, \rho(\mathbf{p}) \, , \tag{1.39}$$

also der Projektion der Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ auf den Streuvektor $\mathbf{q}$. In der konventionellen Comptonspektroskopie erstreckt sich das zweidimensionale Integral (1.39) jeweils über das gesamte Impulsintervall $[-\infty, \infty]$. Summiert man hingegen im (γ,eγ)-Experiment über die Koinzidenzereignisse in p_x- und p_y-Richtung, so ist das Integrationsintervall aufgrund der begrenzten Raumwinkelelemente, die von den Detektoren erfaßt werden, endlich. Man erhält dann das sogenannte *koinzidente* Comptonprofil $J_{\mathrm{coinc}}(p_z)$. Da die Rumpfelektronen wegen ihrer ausgeprägten Lokalisierung im Ortsraum eine sehr breite Impulsdichteverteilung besitzen, wird ihr Beitrag zum Comptonprofil relativ zu dem der Valenzelektronen in der Funktion $J_{\mathrm{coinc}}(p_z)$ unterdrückt.

Zur Erhöhung der statistischen Genauigkeit im (γ,eγ)-Experiment kann man alternativ auch über die Energie des gestreuten Photons ω' integrieren, was nach Gleichung (1.30c) näherungsweise einer Integration über die p_z-Komponente des Impulses mit $\mathrm{d}p_z = \left(\omega/\omega_0' q_0\right) \mathrm{d}\omega'$ entspricht. Man erhält den folgenden Ausdruck für den zweifach-differentiellen Wirkungsquerschnitt [RBSD89, RW95]:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega_{k'}\mathrm{d}\Omega_{p'}} \simeq \frac{1}{2c^4} \left[\frac{\omega_0' q_0}{\omega}\right]^2 X_0 I(p_x, p_y) \, , \tag{1.40}$$

wobei X_0 die Streufunktion an der Stelle $p_z = 0$, also im Maximum des Comptonprofils, ist. Der zweifach-differentielle Wirkungsquerschnitt (1.40) ist proportional zum zweidimensionalen Winkelkorrelationsprofil:

$$I(p_x, p_y) = \int \mathrm{d}p_z \, \rho(\mathbf{p}) \, . \tag{1.41}$$

Dies ist das Analogon in der (γ,eγ)-Spektroskopie zu sogenannten 2D-ACAR-Messungen (siehe Abschnitt 1.4.2).

1.4 Weitere experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt sollen weitere experimentelle Techniken vorgestellt werden, die eine Bestimmung der Elektronenimpulsdichte ermöglichen, sowie die Vor- und Nachteile dieser Meßmethoden im Vergleich zur (γ,eγ)-Spektroskopie verdeutlicht werden.

1.4.1 Rekonstruktion aus Comptonprofilen

Die Rekonstruktion der dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte aus eindimensionalen Comptonprofilen wird heutzutage meist mit der sogenannten Fouriertransformationsmethode durchgeführt [Mij77, HPS87]. Dabei nutzt man den Zusammenhang, daß der reziproke Formfaktor $B(\mathbf{r})$, also die Fouriertransformierte der Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ (vgl. Abbildung 1.1), entlang einer festgelegten Richtung im Ortsraum gleich der eindimensionalen

Fouriertransformierten des Comptonprofils entlang der selben Richtung ist:

$$B_{\hat{\mathbf{q}}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int \mathrm{d}p \, J_{\hat{\mathbf{q}}}(p) e^{-ipr} \; . \tag{1.42}$$

Der Index $\hat{\mathbf{q}}$ kennzeichnet dabei die Richtung des Streuvektors.

Um eine Rekonstruktion der Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ durchzuführen, werden zunächst für verschiedene Orientierungen einer einkristallinen Probe die Comptonprofile $J_{\hat{\mathbf{q}}}(p)$ gemessen. Die Funktionen $B_{\hat{\mathbf{q}}}(r)$, die man aus den Comptonprofilen über Gleichung (1.42) erhält, werden dann an eine Entwicklung der dreidimensionalen B-Funktion $B(\mathbf{r})$ nach Kugelflächenfunktionen angepaßt. Durch Fourier-Bessel-Transformation zurück in den Impulsraum ergeben sich schließlich die Entwicklungskoeffizienten für die Reihendarstellung der dreidimensionalen Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$.

Die Reihenentwicklung wird jeweils nach dem n-ten Term abgebrochen, wobei n kleiner oder gleich der Zahl der gemessenen Comptonprofile ist. Um eine Konvergenz der Reihe zu gewährleisten, ist daher eine geschickte Wahl der Anzahl der Comptonprofile sowie ihrer Orientierungen erforderlich. Ein weiteres Problem bei der Rekonstruktion sind statistische oder systematische Fehler in den Meßdaten. Da die Entwicklungskoeffizienten korreliert sind, ergeben sich Interferenzen der Fehler, die richtungsabhängig entweder zu einer Auslöschung oder einer Verstärkung führen können. Die Korrektur systematischer Fehler wie der experimentellen Auflösung oder der Detektorfunktion erfolgt durch Entfaltung, was seinerseits zu Fehlern führt.

1.4.2 Positronenannihilation

Positronenannihilationsexperimente [BM75, Ber83, MB95] nutzen die Winkelkorrelation der Vernichtungsquanten (*angular correlation of annihilation radiation*; ACAR) bei der Paarvernichtung eines thermalisierten Positrons und eines Elektrons mit Impuls $\mathbf{p}$ in der Probe. Der Impuls des Positrons ist bei thermischer Energie vernachlässigbar, und die beiden 511 keV-Photonen werden aus der Probe in nahezu entgegengesetzte Richtungen emittiert. Je nach Betrag und Richtung der Elektronenimpulskomponente senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Photonen, wird der aufgespannte Winkel jedoch leicht von den idealen 180° abweichen. In sogenannten 2D-ACAR Experimenten mißt man das zweidimensionale Winkelkorrelationsprofil, also die Projektion der dreidimensionalen Impulsverteilung auf eine Fläche; in 1D-ACAR-Experimenten wird über eine weitere Impulskomponente integriert, und man erhält das ACAR-Analogon zum Comptonprofil.

Die Komponente des Elektronenimpulses $\mathbf{p}$ parallel zur Ausbreitungsrichtung der Photonen führt zu einer Dopplerverbreiterung der Energie der Vernichtungsquanten, so daß im Prinzip auch eine Bestimmung der dreidimensionalen Impulsdichte möglich wäre [Sin74]. Wegen der erforderlichen hohen Energieauflösung wird diese Methode jedoch kaum praktiziert.

2D-ACAR-Experimente zeichnen sich durch eine gute Impulsauflösung von etwa 0.1 a.u. aus. Die Impulsverteilung, die mit der ACAR-Methode bestimmt wird, ist jedoch nicht die Elektronenimpulsdichte (1.10), sondern die Elektron-Positron-Paarkorrelationsdichte

$$\rho^{2\gamma}(\mathbf{p}) = 2\sum_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}} n_i(\mathbf{k}) \left| A^{+-}_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \right|^2 \delta(\mathbf{p}-\mathbf{k}-\mathbf{G}) \;, \tag{1.43}$$

wobei die Fourierkoeffizienten $A^{+-}_{i,\mathbf{G}}$ der Elektron-Positron-Blochfunktion durch den folgenden Zusammenhang gegeben sind:

$$A^{+-}_{i,\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}'} A^{+}_{\mathbf{G}'}(0) A^{-}_{i,\mathbf{G}-\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \;. \tag{1.44}$$

A^- und A^+ sind die Fourierkoeffizienten der Elektronen- bzw. Positronenwellenfunktion unter Vernachlässigung der Elektron-Positron-Wechselwirkung. Außer für eine räumlich konstante Positronenwellenfunktion ψ^+_0, d. h. für $A^+_{\mathbf{G}} = \delta(\mathbf{G})$, sind die Impulsverteilungen (1.10) und (1.43) also verschieden.

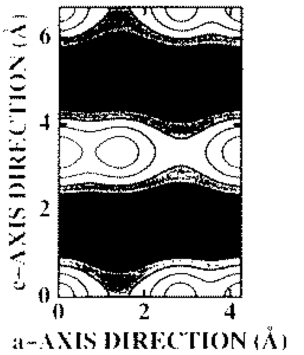


Abbildung 1.4: *Die Positronenwellenfunktion in Graphit entlang der a- und c-Achsenrichtung des Kristalls (aus [PN94]). Die Isodensiten sind in einem Abstand von 1/6 des Maximalwertes aufgetragen. Eine dunklere Schattierung kennzeichnet ein größeres Betragsquadrat der Wellenfunktion. Die hellen Bereiche mit einer entsprechend geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Positron befinden sich in der Umgebung der Kerne der Kohlenstoffatome.*

Abbildung 1.4 zeigt die Positronenwellenfunktion beispielhaft für das stark anisotrope System Graphit, in dem die Lokalisierung der Positronen besonders ausgeprägt ist. Man erkennt die Tendenz des Positrons, die kernnahen Bereiche aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung mit den Ionenrümpfen zu meiden. Die höchste Aufenthaltswahrscheinlichkeit beobachtet man daher zwischen den Basalebenen des Graphitkristalls. Dies hat zur Folge, daß die Annihilation der Positronen in Graphit vornehmlich mit den π-Elektronen erfolgt, die für die schwachen interplanaren Bindungen verantwortlich sind (vgl. Abschnitt 3.1.1).

Die Wechselwirkung des Positrons mit dem Elektron in der Probe führt ferner zu einer Überhöhung der Paarkorrelationsdichte an der Fermikante. Die ACAR-Methode wird daher bevorzugt zur Untersuchung der Topologie der Fermiflächen in Metallen eingesetzt. ACAR-Messungen erfordern schließlich einkristalline Proben von hoher Qualität, da die Positronen eine erhöhte Affinität zu Leerstellen im Kristall aufweisen [PN94].

1.4.3 (e,2e)-Spektroskopie

Die (e,2e)-Methode [MW88, MW91, Wei93, DR96] ist das Analogon zur (γ,eγ)-Spektroskopie für die inelastische Streuung von hochenergetischen (20–40 keV) *Elektronen* an gebundenen Elektronen. Ein einfallendes Elektron mit der Energie E_1 und dem Impuls

$\mathbf{p}_1$ trifft auf ein Elektron mit dem Impuls $\mathbf{p}$ und der Bindungsenergie $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$, wobei der Energieübertrag im allgemeinen ausreicht, um das Rückstoßelektron aus der Probe zu schlagen. Das gestreute Elektron kann dann in Koinzidenz mit dem Rückstoßelektron nachgewiesen werden. Im Unterschied zur (γ,eγ)-Technik werden neben den Impulsen $\mathbf{p}'_1$ und $\mathbf{p}'_2$ auch die Energien *beider* Streupartner, E'_1 und E'_2, gemessen. Zudem liegen im (e,2e)-Experiment sowohl der monochromatische primäre Teilchenfluß der verwendeten Elektronenkanone als auch der relevante Mott-Wirkungsquerschnitt um mehrere Größenordnungen höher als die entsprechenden Größen im (γ,eγ)-Experiment an einer typischen Synchrotronstrahlungsquelle [KVT+97]. Bei einer Koinzidenzrate von 30 Hz sind so Impulsauflösungen von $\sigma_{\mathbf{p}'} \simeq 0.15$ a.u. und Energieauflösungen von $\sigma_{E'} \simeq 2$ eV erreichbar [VCS+96]. Dadurch eröffnet sich im (e,2e)-Experiment die Möglichkeit, selektiv auf den besetzten Zustand mit Bandindex i sogenannte *spektrale* Impulsdichten $\rho_i\big(\varepsilon(\mathbf{p}),\mathbf{p}\big)$ zu messen:

$$\rho_i\big(\varepsilon(\mathbf{p}),\mathbf{p}\big) = \rho_i(\mathbf{p})\delta\big(\varepsilon(\mathbf{p}) - \varepsilon_i\big) \ , \tag{1.45}$$

d. h.

$$\int \mathrm{d}\varepsilon \, \rho_i\big(\varepsilon(\mathbf{p}),\mathbf{p}\big) = \rho_i(\mathbf{p}) \ . \tag{1.46}$$

Dabei ist ε_i der Energieeigenwert zur Blochfunktion (1.6). Die Bindungsenergie $\varepsilon > 0$ und der Impuls $\mathbf{p}$ des gebundenen Elektrons vor dem Streuprozeß ergeben sich den Gleichungen (1.27) entsprechend aus den Sätzen zur Energie- und Impulserhaltung:

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = E_1 - E'_1 - E'_2 + c^2 \ , \tag{1.47a}$$
$$\mathbf{p} = \mathbf{p}'_1 + \mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}_1 \ . \tag{1.47b}$$

E_1, E'_1 und E'_2 sind hierbei die Gesamtenergien der Elektronen. Im Gegensatz zur (γ,eγ)-Spektroskopie wird im (e,2e)-Experiment nicht die vollständige dreidimensionale Impulsdichte, sondern die spektrale Intensität der Verteilung $\rho_i\big(\varepsilon(\mathbf{p}),\mathbf{p}\big)$ entlang einer festgelegten Linie im Impulsraum gemessen. Der dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt für die Streuung eines Elektrons an einem Elektron im Zustand i lautet in der Bornschen Näherung (vgl. Gleichung (1.37)) [VM95]:

$$\frac{\mathrm{d}^3\sigma_i}{\mathrm{d}E'_1\mathrm{d}\Omega_1\mathrm{d}\Omega_2} = (2\pi)^4 \, \frac{p'_1 p'_2}{p_1} X_{\mathrm{ee}}(\mathbf{p}) \, \rho_i\big(\varepsilon(\mathbf{p}),\mathbf{p}\big) \ , \tag{1.48}$$

wobei X_{ee} durch die Mottsche Elektron-Elektron-Streufunktion gegeben ist:

$$X_{\mathrm{ee}}(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi^2)^2} \left[\frac{1}{\left|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1\right|^4} - \frac{1}{\left|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_1\right|^2 \left|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_2\right|^2} + \frac{1}{\left|\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}'_2\right|^4} \right] \ . \tag{1.49}$$

Bei Messungen an Festkörpern werden die spektralen Impulsdichten in signifikanter Weise durch Vielfachstreuung der am (e,2e)-Prozeß beteiligten Elektronen beeinflußt [VB96]:

- *Inelastische* Streuereignisse gehen hauptsächlich auf die Anregung von Plasmonen zurück. Der Bindungsenergieterm ε in Gleichung (1.47a) müßte also um einen Energieverlustterm, der der Anregungsenergie entspricht, erweitert werden; der Impulsübertrag ist hingegen vernachlässigbar. Folge der inelastischen Vielfachstreuung ist, daß die Intensität in den Bindungsenergiespektren zwischen der unteren Grenze des Valenzbandes und dem ersten Rumpfniveau nicht auf null abfällt [VSK$^+$95]. Die Korrektur erfolgt im allgemeinen durch Entfaltung der Spektren [JR86].

- *Elastische* Streuung am abgeschirmten Kernpotential führt zu einem zusätzlichen Impulsübertrag, so daß der aus Gleichung (1.47b) hergeleitete Impuls $\mathbf{p}$ nicht exakt dem Impuls des primären Rückstoßelektrons entspricht. Ein direkter Vergleich der Impulsdichten aus einer (γ,eγ)- und einer (e,2e)-Messung an Graphit zeigt daher bei fehlender Korrektur auf elastische Vielfachstreuung eine deutliche Verbreiterung der (e,2e)-Verteilung für Impulsbeträge $p \gtrsim 1.5$ a.u. [KVT$^+$97].

Um den Einfluß der Vielfachstreuung zu minimieren, ist daher wie im (γ,eγ)-Experiment die Verwendung möglichst dünner ($\simeq 10$ nm) Proben erforderlich. (e,2e)-Messungen an Graphitmodifikationen werden im Kontext mit den entsprechenden (γ,eγ)-Ergebnissen in Abschnitt 3.4.2 vorgestellt.

Das $(\gamma,e\gamma)$-Experiment 2

Das Ziel eines $(\gamma,e\gamma)$-Koinzidenzexperiments ist es, die Streukinematik des Comptonstreuprozesses so weit zu fixieren, daß der Impuls $\mathbf{p}$ des Elektrons im Anfangszustand eindeutig rekonstruiert werden kann. Der monochromatische primäre Photonenstrahl legt dabei die Energie ω sowie den Impuls $\mathbf{k}$ des Photons vor dem Streuprozeß fest, und der Mittelpunkt des positionsempfindlichen Photonendetektors wird als Definition für die Richtung des Impulses $\mathbf{k}'_0$ gewählt. Die Vektoren $\mathbf{k}$ und $\mathbf{k}'_0$ spannen zusammen den Streuwinkel θ und damit die Streuebene auf. Nach den Gleichungen (1.25) und (1.26) sind dadurch auch die Comptonenergie ω'_0, der Emissionswinkel ϕ_0 und der Streuvektor $\mathbf{q}_0$ eindeutig festgelegt. Zur Rekonstruktion des Elektronenimpulses $\mathbf{p}$ nach den Transformationsgleichungen (1.30a) bis (1.30c) müssen somit die Emissionsrichtungen der Streupartner in Form der Winkelabweichungen $\alpha_{||}$ und $\alpha_{\perp}$ bzw. $\beta_{||}$ und $\beta_{\perp}$ (vgl. Abbildung 1.2) sowie die Energie des comptongestreuten Photons ω' durch die Messung bestimmt werden. In Abschnitt 1.3 wurde gezeigt, daß der entsprechende dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt des Comptonstreuprozesses direkt proportional zur dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte der streuenden Probe ist.

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Komponenten des $(\gamma,e\gamma)$-Koinzidenzexperiments am Meßplatz PETRA 2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB), an dem alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Elektronenimpulsdichte durchgeführt wurden, vorgestellt. Der erste Abschnitt gibt zunächst einen Überblick über die Eigenschaften des Undulatorstrahls am Speicherring PETRA II des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY), gefolgt von einer Beschreibung der verwendeten Monochromatoren sowie des experimentellen Aufbaus. In Abschnitt 2.2 wird das Funktionsprinzip der positionsempfindlichen Detektoren im Photonen- und Elektronenzweig sowie der nachfolgenden Signalverarbeitung in der Koinzidenzelektronik erklärt. Abschnitt 2.3 diskutiert die Auswirkungen der verbleibenden Vielfachstreuung der Rückstoßelektronen auf die Impulsverteilung und stellt ein Korrekturverfahren für diesen Beitrag vor. Im letzten Abschnitt wird schließlich der Einfluß der experimentellen Auflösung betrachtet und die *Granularität* genannte Größe, die den Abstand der Koordinatenlinien im Impulsraum beschreibt, eingeführt.

2.1 Der Meßplatz PETRA 2 am HASYLAB

Der Speicherring PETRA II am DESY ist Teil des Injektionssystems für den Hadron-Lepton-Speicherring HERA, an dem Experimente der Teilchenphysik durchgeführt werden. Er hat einen Umfang von 2304 m und kann je nach Betriebsmodus Protonen von 7.5 GeV auf 40 GeV oder Elektronen bzw. Positronen von 7 GeV auf 12 GeV beschleunigen. Seit 1995 steht PETRA II im sogenannten *parasitären* Betrieb, d. h. jeweils zwischen den Injektionsphasen, wenn HERA im Luminositätsbetrieb läuft, als Synchrotronstrahlungsquelle für die Erzeugung hochenergetischer Photonen zur Verfügung. Zu diesem Zweck wurde in den PETRA-Speicherring ein Hybridmagnet-Undulator eingesetzt und am Ende der Undulatorstrahlführung eine neue HASYLAB-Experimentierhalle mit zwei Meßplätzen für Experimente im Energiebereich 14–54 keV (PETRA 1) bzw. darüber (PETRA 2) aufgebaut [HAS94, HAS95]. Die Inbetriebnahme des PETRA-Undulatorstrahls bedeutete eine deutliche Steigerung der erreichbaren Photonenflüsse im Energiebereich oberhalb 100 keV gegenüber allen bis dahin verfügbaren Synchrotronstrahlungsquellen. Ein Vergleich der Leuchtstärke verschiedener Quellen findet sich in Abbildung 2.1. Der Meßplatz PETRA 2 eignet sich somit besonders gut als Quelle der primären Photonen in einem (γ,eγ)-Experiment. Auch die unvermeidlichen Unterbrechungen einer Koinzidenzmessung im parasitären Synchrotronstrahlungsbetrieb stellen keine erhebliche Einschränkung dar. Die Wiederaufnahme der Messung ist aufgrund der sehr genauen Strahllageregelung mit nahezu identischer Strahlrichtung und -position möglich. Auf weitere Charakteristika

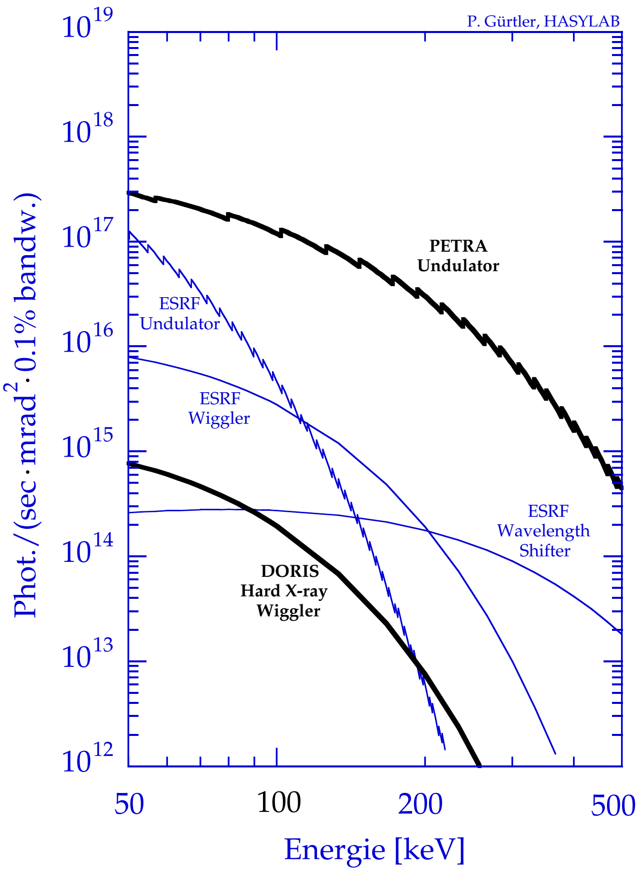


Abbildung 2.1: *Vergleich der Leuchtstärke (*spectral angular flux*) verschiedener Synchrotronstrahlungsquellen in Abhängigkeit von der Photonenenergie* ε *bei einer Bandbreite von* $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0.1\%$ *[Gür96]. Die Spektren für den Undulator am Speicherring PETRA II wurden für eine Teilchenenergie von* 12 GeV *und einen Strahlstrom von* 60 mA *berechnet. Für den Hochfeldwiggler am Meßplatz BW 5 des Speicherringes DORIS III am DESY wurde eine Teilchenenergie von* 4.5 GeV *bei einem Strom von* 100 mA *zugrundegelegt. Für die verschiedenen Quellen der ESRF wurde schließlich eine Teilchenenergie von* 6 GeV *bei einem Strahlstrom von* 200 mA *benutzt.*

des PETRA-Undulatorstrahls wird im nachfolgenden Abschnitt eingegangen.

2.1.1 Der PETRA-Undulatorstrahl

Wiggler und Undulatoren sind periodische Strukturen von kurzen Ablenkmagneten, die entlang der Bahn der gespeicherten Teilchen ein statisches, alternierendes Magnetfeld hervorrufen. Dieses zwingt die Teilchen auf eine sinusförmige Bewegung um die Strahlachse in der Ringebene. Die Synchrotronstrahlung entsteht durch die radiale Beschleunigung der Elektronen bzw. Positronen im Magnetfeld. Wiggler und Undulatoren unterscheiden sich durch ihr Abstrahlverhalten. Zur Unterscheidung dient der dimensionslose K-Parameter [Wil96]:

$$K = \frac{\lambda_u e \tilde{B}}{2\pi m_\mathrm{e} c} = \gamma \Theta_W \;. \tag{2.1}$$

Dabei ist $\tilde{B}$ der Maximalwert des Magnetfeldes auf der Strahlachse, λ_u die Periodenlänge des Feldes entlang der Strahlachse, e die Elementarladung, m_e die Ruhemasse des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit. Der Winkel Θ_W beschreibt den maximalen Auslenkwinkel der gespeicherten Teilchen gegen die Strahlachse. Der Lorentz-Faktor $\gamma = E/m_\mathrm{e}c^2$ entspricht dem reziproken natürlichen Öffnungswinkel der Synchrotronstrahlung, wobei E die Energie des gespeicherten Elektrons bzw. Positrons ist. Für einen Undulator gilt $K \simeq 1$, anderenfalls spricht man von einem Wiggler. Die spezifischen Parameter des PETRA-Undulatorstrahls sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Energie E der gespeicherten Elektronen bzw. Positronen	12 GeV
max. Strahlstrom bei der Injektion	50 mA
Anzahl der Teilchenpakete (*bunches*)	42 oder 14
Abstand der Teilchenpakete	96 ns oder 480 ns
Anzahl der Perioden des Undulators	121
Periodenlänge λ_u	33 mm
max. Magnetfeld $\tilde{B}$	0.55 T
max. K-Parameter K_max	1.7
min. Abstand der Polschuhe (*gap*)	14.9 mm
Energie der ersten Harmonischen ε_1 ($K = K_\mathrm{max}$)	17.0 keV
kritische Energie ε_c	52.8 keV
Quellgröße ($\sigma_h \times \sigma_v$)	$1.2 \times 0.13\,\mathrm{mm}^2$
Quelldivergenz ($\sigma_h \times \sigma_v$)	$21 \times 6\,\mu\mathrm{rad}^2$
Quellemittanz ($\sigma_h \times \sigma_v$)	$25 \times 0.75\,(\mathrm{nm\,rad})^2$

Tabelle 2.1: *Spezifische Parameter des PETRA-Undulatorstrahls [HAS99, Fra00].*

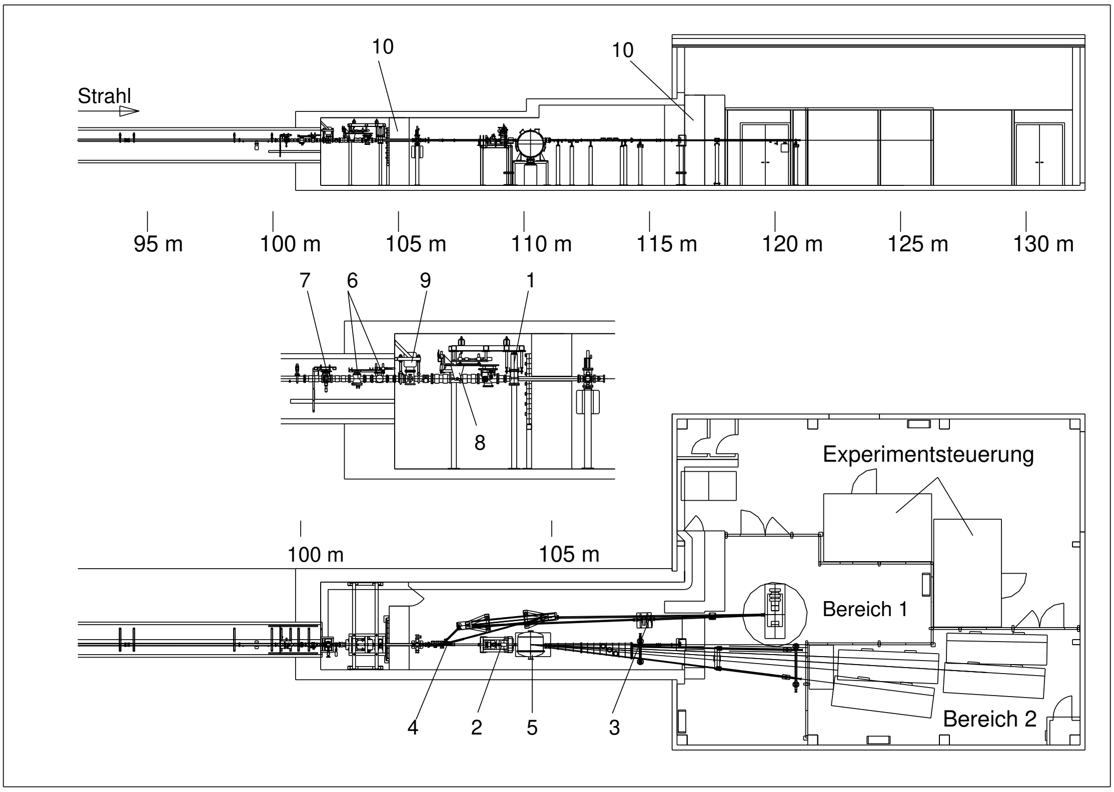


Abbildung 2.2: *Die Undulatorstrahlführung im Bereich der HASYLAB-Experimentierhalle am PETRA-Speicherring (aus [Kur97]). 1,2,3: Strahlschlußklappen (*Beamshutter*), 4: Diamantmonochromator für den niederenergetischen Zweig (*14–54 keV*; Meßplatz PETRA 1), 5: Monochromator für den Hochenergiezweig (Meßplatz PETRA 2), 6: Restgasmonitor, 7: Strahllagemonitor, 8: Kippabsorber und horizontale Blende, 9: Getter-Ionenpumpe und Strahlverlustmonitor, 10: Betonabschirmung [HAS94, HAS95]. Die Längenskala bezeichnet den Abstand der Komponenten vom Undulator.*

Das Spektrum eines Wigglers gleicht in der Form dem „weißen" Spektrum eines Ablenkmagneten. Es wird durch die kritische Energie ε_c beschrieben, die das Spektrum in zwei Bereiche gleicher integraler Strahlungsleistung teilt. Beim Undulator kommt es hingegen wegen der geringeren Auslenkung der gespeicherten Teilchen in der Größenordnung des natürlichen Öffnungswinkels $1/\gamma$ zu Interferenzeffekten, die zu einem charakteristischen Linienspektrum führen. Für die Energie der n-ten Harmonischen des Undulatorspektrums mit $n = 1, 3, 5, \ldots$ gilt [HSSB+97]

$$\varepsilon_n[\text{keV}] = 2.483 \cdot 10^{-7} \frac{n\gamma^2}{\lambda_u[\text{cm}]\left(1 + \frac{1}{2}K^2\right)} \,. \tag{2.2}$$

Im Laborsystem verbreitern sich die charakteristischen Linien aufgrund des relativistischen Dopplereffekts, so daß das Spektrum des PETRA-Undulators etwa ab der fünften Harmonischen bei $\varepsilon_5 = 85\,\text{keV}$ dem Spektrum eines Wigglers ähnelt. Im (γ,eγ)-Experiment wird der höchste primäre Photonenfluß daher beim minimalen Abstand der

Polschuhe im Undulator erreicht. Die Divergenz des Undulatorstrahls ergibt sich durch Überfaltung der Quelldivergenz mit der natürlichen Divergenz der Synchrotronstrahlung. Letztere ist im Falle des PETRA-Undulatorstrahls vernachlässigbar [Wer95], so daß die Divergenz des Undulatorstrahls durch die Eigenschaften des Elektronen- bzw. Positronenstrahls bestimmt ist.

Die Undulatorstrahlführung im Bereich der HASYLAB-Experimentierhalle ist in Abbildung 2.2 dargestellt. In einem Abstand von 103 m vom Undulator tritt der „weiße" Strahl zunächst durch ein System aus einem vertikalen Kippabsorber mit horizontaler Blende [8], das zur Begrenzung des Strahlquerschnitts dient. Anschließend folgen die hintere Hauptstrahlschlußklappe [1], ein 1 mm dickes Be-Fenster sowie ein Diamantmonochromator [4], der Strahlung im Niederenergiebereich von 14 bis 54 keV für die Experimente am Meßplatz PETRA 1 zur Verfügung stellt. Der niederenergetische Teil (< 30 keV) des durchgehenden Strahls wird dahinter durch zwei wassergekühlte Absorber (5 mm Al, 1 mm Cu) gefiltert, um die Wärmelast auf die nachfolgenden Komponenten zu reduzieren. Nach Passieren der Nebenstrahlschlußklappe [2] für den Meßplatz PETRA 2 erreicht der Strahl den Hochenergiemonochromator [5] (siehe Abschnitt 2.1.2). Strahllagemonitore in einem Abstand von 57 m und 100 m [7] vom Undulator sorgen dafür, daß bei einer Unterbrechung des Synchrotronstrahlungsbetriebs der gleiche Ort auf dem Monochromatorkristall mit einer Genauigkeit von 10 μm getroffen wird. Der durchgehende Strahl wird schließlich in einem Strahlfänger aus Blei absorbiert, während der monochromatische Strahl in einem verstellbaren Vakuumrohr in die Experimentierhütte geführt wird. In einem Abstand von 9 m vom Monochromator befindet sich eine weitere Blende, die den Strahlquerschnitt im (γ,eγ)-Experiment definiert, und in einem Abstand von etwa 17 m tritt der monochromatische Strahl in die Streukammer (siehe Abschnitt 2.1.3) ein.

2.1.2 Der Monochromator

Bei der Wahl des Monochromatorkristalls im (γ,eγ)-Experiment gilt es, die Intensität des monochromatischen Primärstrahls und damit die koinzidente Zählrate zu maximieren, ohne die Impulsauflösung des Spektrometers signifikant zu verschlechtern und ohne die Anzahl zufälliger Koinzidenzen ins Gewicht fallen zu lassen (siehe Abschnitt 2.2.3). Ein vernünftiger Kompromiß zwischen diesen Forderungen wird erzielt, wenn die Energiebandbreite des monochromatischen Strahls in der Größenordnung der Energieauflösung des Photonendetektors liegt. Die erreichbare Primärintensität des monochromatischen Strahls hängt maßgeblich von der Breite des Reflexprofils des Monochromatorkristalls ab. Dabei beschreibt das Reflexprofil die Reflektivität als Funktion des Drehwinkels relativ zum Primärstrahl. Die Fläche unter der Kurve wird als integrale Reflektivität bezeichnet. Die dynamische Halbwertsbreite des Reflexprofils eines perfekten Kristalls (Darwinbreite) nimmt mit steigender Photonenenergie ab. Sie beträgt für die Beugung eines 145 keV-Photonenstrahls an den (2 2 0)-Ebenen von Silizium nur 0.25" (1.2 μrad) [SNB+89]. Bei der Verwendung eines perfekten Kristalls als Monochromator würde also nur ein Bruchteil des einfallenden divergenten Strahls gebeugt. Daher ist es zur Maximierung der integralen Reflektivität des Monochromators notwendig, die Reflexbreite in geeigneter Weise an die Divergenz des Undulatorstrahls anzupassen, ohne die Energiebandbreite zu groß werden zu lassen und ohne die maximale Reflektivität nennenswert zu vermindern. Zur Verbreiterung der Reflexprofile wurden verschiedene Ansätze vorgestellt. Die wichtigsten sind gebogene perfekte Siliziumkristalle in Bragg- oder Lauegeometrie [SCST92], imperfekte *getemperte* Siliziumkristalle in Laueanordnung [SGR+88] und $Si_{1-x}Ge_x$-Gradientenkristalle [KRN+98].

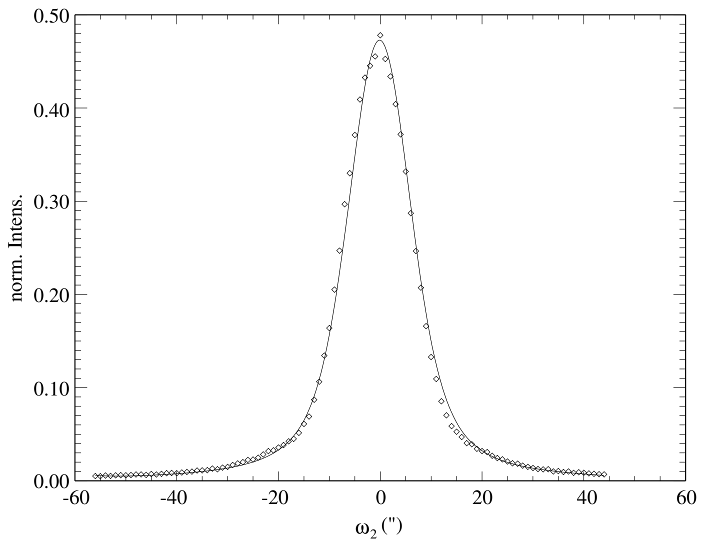


Abbildung 2.3: *Reflexprofil eines imperfekten Si-(2 2 0)-Kristalls bei einer Photonenenergie von* 102 keV *[Kei99a]. Aufgetragen ist die Reflektivität als Funktion des Drehwinkels* ω_2 *relativ zum Primärstrahl. Dieser Kristall wurde als Monochromator bei einer* (γ,eγ)*-Koinzidenzmessung im Januar 2000 eingesetzt. Die Reflexbreite (FWHM) beträgt* 15.10", *die maximale Reflektivität ist* 0.47 *und für die integrale Reflektivität ergibt sich* 8.89.

Für alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden getemperte Siliziumkristalle in Lauegeometrie verwendet. Durch die Temperaturbehandlung kondensiert der Sauerstoff, der beim Ziehen der Si-Kristalle mit der Czochralski-Methode auf Zwischengitterplätzen eingebaut wurde, zu großen SiO_x-Präzipitaten [Kei99b]. Da die SiO_x-Moleküle mehr Platz in der Gittermatrix einnehmen als einzelne Si-Atome, kommt es zu einer Verspannung des Gitters, die durch die Entstehung von Gitterdefekten abgebaut wird. Die dadurch erzeugten Verzerrungsfelder stören die Kristallstruktur und führen zu einer Verbreiterung des Reflexprofils. Die Reflexprofilbreite läßt sich so etwa um einen Faktor 50 steigern, wobei die maximale Reflektivität von 50 % für einen perfekten Kristall nur unwesentlich reduziert wird [SNB+89]. Die verwendeten imperfekten Si-Kristalle sind 10 mm dick und für die Beugung an den (2 2 0)-Ebenen präpariert. Abbildung 2.3 zeigt exemplarisch das Reflexprofil eines Kristalls, der als Monochromator bei einer (γ,eγ)-Koinzidenzmessung im Januar 2000 eingesetzt wurde. Die relative Energieauflösung für diesen Kristall bei der eingestellten Primärenergie $\omega = 187.4$ keV wurde durch Entfaltung der Detektorauflösung aus der Breite der elastischen Linie bestimmt und beträgt $\Delta\omega/\omega = 3.8 \cdot 10^{-3}$. Der Braggwinkel für den (2 2 0)-Reflex ergibt sich bei dieser Energie zu $\Theta_{220} = 0.99°$.

2.1.3 Das (γ,eγ)-Spektrometer

Der experimentelle Aufbau des (γ,eγ)-Spektrometers am Meßplatz PETRA 2 ist in Abbildung 2.4 wiedergegeben. Der monochromatische primäre Photonenstrahl [1] passiert einen 50 mm dicken Bleikollimator [2] mit einem Innendurchmesser von 8 mm, bevor er durch ein dahinter befindliches, 50 μm dünnes Kaptonfenster in die zylindrische Streukammer [3] eintritt. Die vakuumdichte Kammer aus Edelstahl wurde ursprünglich in der konventionellen Comptonspektroskopie eingesetzt und später mehrfach für (γ,eγ)-Koinzidenzexperimente umgebaut. Sie hat einen Innendurchmesser von 750 mm und eine Höhe von 250 mm. Im Meßbetrieb wird die Kammer mit einer Turbomolekularpumpe auf einen Enddruck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert. Dadurch werden Streuprozesse der Photonen, überwiegend Comptonstreuung, und der Rückstoßelektronen an den Molekülen des Restgases unterdrückt. Im Zentrum der Streukammer befindet sich die Probe, die mit maximal zwei weiteren Proben auf einem Wechselschlitten [4] befestigt wird. Der Schlitten wird dabei so eingerichtet, daß die Oberflächennormale der Proben parallel zum Streuvektor $\mathbf{q}_0$ liegt.

Der Photonendetektor [8] befindet sich außerhalb des Vakuums und besteht aus einem kreuzförmig angeordneten Feld von zwölf hochreinen Germaniumdioden (siehe Abschnitt 2.2.1), welches durch ein dünnes Aluminiumfenster geschützt ist. Das gesamte Detektorsystem inklusive des zur Kühlung der Dioden benötigten Flüssigstickstoffdewars [9] ist auf einem Luftkissentisch montiert, der eine exakte Positionierung des Systems gestattet. Ein Kasten in Aluminium-Blei-Sandwichbauweise schützt das Diodenfeld vor seitlicher Streueinstrahlung. Ein horizontaler Austrittsspalt aus Kaptonfolie an der Streukammer sowie ein verstellbares Vakuumrohr zwischen Kammer und Detektor erlauben eine Variation des Streuwinkels θ von 144° bis 156°. Der Abstand zwischen Probe und

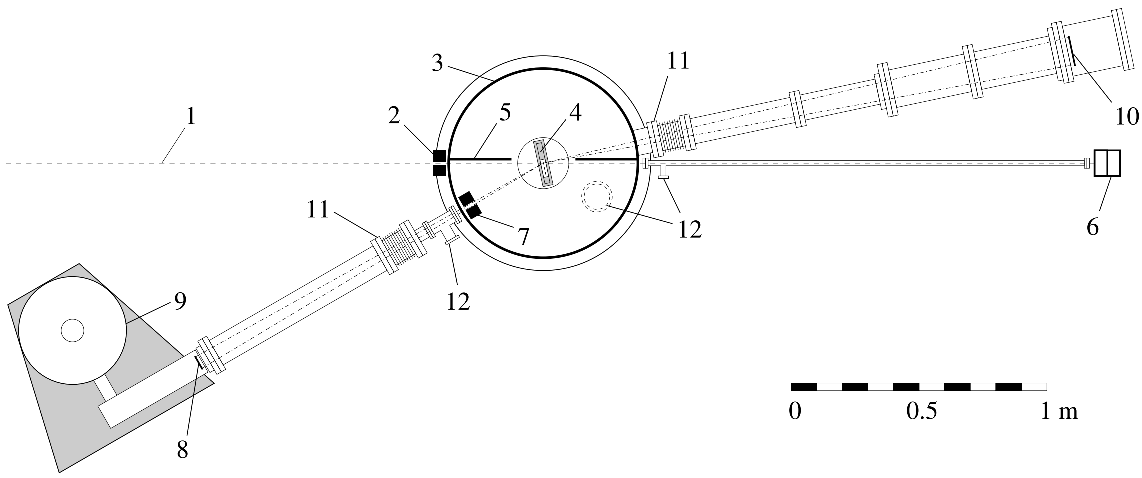


Abbildung 2.4: *Das (γ,eγ)-Spektrometer am Meßplatz PETRA 2 in Draufsicht. 1: monochromatisierter Primärstrahl, 2: Bleikollimator, 3: Vakuumstreukammer, 4: Probenwechselschlitten zur Halterung von max. drei Folien, 5: Wand in Aluminium-Blei-Sandwichbauweise zur Einschränkung des Sichtfeldes von 10 auf den Probenort, 6: Strahlfänger, 7: Eisenkollimator, 8: positionsempfindlicher Photonendetektor aus 12 hochreinen Germaniumdioden, 9: Flüssigstickstoffdewar zur Kühlung von 8, 10: positionsempfindlicher Elektronendetektor aus 33 Si-PIN-Dioden, 11: Vakuumbalg, 12: Anschluß für Vakuumpumpe.*

Detektormatrix kann außerdem über einen Vakuumbalg [11] feinjustiert werden. Dadurch sind bei unterschiedlichen Messungen verschiedene Streugeometrien realisierbar. Vor Beginn einer Messung wird das Sichtfeld des Detektors für den fest eingestellten Streuwinkel durch einen in der Streukammer befindlichen Eisenkollimator [7] auf den Probenort eingeschränkt. Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei einem Streuwinkel von $\theta \simeq 150°$ und einem Abstand zwischen Probe und Detektormatrix von $d_\gamma = 1560\,\mathrm{mm}$ durchgeführt. Damit ergibt sich für den einzelnen $12 \times 12\,\mathrm{mm}^2$-Pixel des Photonendetektors ein Raumwinkelelement $\Delta\Omega_{k'} = 59.2\,\mu\mathrm{sr}$.

Der durchgehende Strahl nicht gestreuter Photonen verläßt die Streukammer durch ein weiteres Kapton-Austrittsfenster und wird schließlich in einem Strahlfänger [6], der als Hohlkörper mit 50 mm dicken Bleiwänden ausgelegt ist, absorbiert. Zusätzliche Bleiverkleidungen an der Streukammer und den angeflanschten Vakuumkomponenten reduzieren den Röntgenuntergrund so weit, daß er vernachlässigt werden kann. Messungen mit einem Leerrahmen an der Probenposition ergaben jeweils nur wenige (< 10) Koinzidenzereignisse pro Stunde, während bei der Messung an einem typischen Probensystem (C, $4\,\mu\mathrm{g/cm}^2$) unter identischen Bedingungen etwa $1 \cdot 10^4$ Koinzidenzen pro Stunde erzielt werden.

Der Detektor für die Rückstoßelektronen [10] besteht aus einem zweidimensionalen Feld von 33 Silizium-PIN-Dioden (siehe Abschnitt 2.2.2), welche sich einschließlich der Vorverstärker in einem direkt an die Streukammer angeflanschten Vakuumrohr befinden. Eine Wand in Aluminium-Blei-Sandwichbauweise [5] in der Kammer gewährleistet, daß der Detektor nur den Probenort, nicht aber die Eintrittsöffnung der Primärphotonen oder das Austrittsfenster der getreuten Photonen sieht. Der Winkel der Diodenmatrix relativ zur Ausbreitungsrichtung der Primärphotonen sowie der Abstand von der Probe lassen sich über einen Vakuumbalg [11] einstellen. Beim Aufbau des Spektrometers wird das Detektorsystem zunächst in der Streuebene unter einem Winkel von etwa $11°$ montiert. Die Feinjustierung auf den exakten Winkel ϕ_0, der sich aus Gleichung (1.26) ergibt, erfolgt dann im Meßbetrieb durch Einstellen des zentralen Pixels auf das Maximum der Verteilung der Koinzidenzereignisse über die Diodenmatrix, wobei über alle Pixel im Photonenzweig integriert wird. Der Abstand zwischen Probe und Detektormatrix betrug bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen $d_\mathrm{e} = 1990\,\mathrm{mm}$. Daraus folgt für den einzelnen $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$-Pixel des Elektronendetektors ein Raumwinkelelement $\Delta\Omega_{p'} = 25.3\,\mu\mathrm{sr}$.

Die Abstände der Detektoren von der Probe d_γ und d_e beeinflussen nicht nur die experimentelle Auflösung sowie die nichtkoinzidenten Zählraten, sondern auch die sogenannte Granularität, d. h. den Abstand der Meßpunkte, in der p_x- und p_y-Komponente. Auf das Zusammenspiel dieser Größen wird in Abschnitt 2.4 genauer eingegangen.

2.2 Nachweiskomponenten und Signalverarbeitung

Das Funktionsprinzip des (γ,eγ)-Koinzidenzexperiments ist in Abbildung 2.5 schematisch wiedergegeben. Ein gestreutes Photon löst in einem Kanal des Photonendetektors ein Signal aus, dessen Höhe proportional zur Energie des Photons ω' ist. Die Adresse des angesprochenen Kanals beinhaltet dabei die Richtungsinformation des Photons, also die Winkelabweichung $\alpha_{\|,\perp}$ des Impulses $\mathbf{k}'$ bezüglich $\mathbf{k}'_0$ parallel bzw. senkrecht zur Streuebene. Die Energieinformation wird als schnelles Verstärkersignal an einen Diskriminator und als langsames Verstärkersignal an einen Analog-Digital-Umwandler weitergegeben. Der Diskriminator akzeptiert ausschließlich Signale im Energieintervall $\omega'_0 \pm \Delta\omega'$. Der Wert für $\Delta\omega'$ wird dabei so gewählt, daß ein gültiges Photonenereignis, also ein comptongestreutes Photon, sowohl vom elektronischen Rauschen als auch von einem elastisch gestreuten Photon unterschieden werden kann. Das Überschreiten der unteren Diskriminatorschwelle öffnet außerdem ein Zeitfenster für die langsamen Signale im Analog-Digital-Umwandler. Dadurch wird gewährleistet, daß nur Signale oberhalb des Rauschens konvertiert und kanalweise als nichtkoinzidentes Spektrum aufgezeichnet werden.

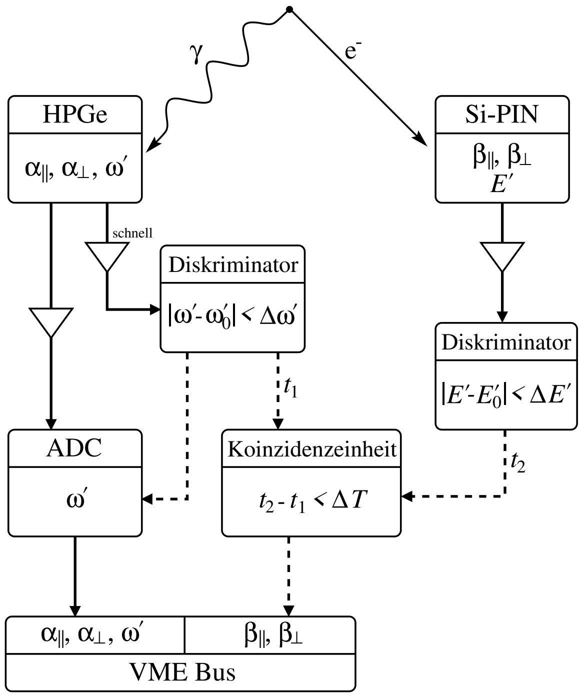


Abbildung 2.5: *Schematische Darstellung des* (γ,eγ)*-Koinzidenzexperiments mit den Nachweiskomponenten sowie der Auslese- und Koinzidenzelektronik. HPGe: Multipixel-Photonendetektor bestehend aus hochreinen Germaniumdioden, Si-PIN: Elektronendetektormatrix aus Silizium-PIN-Photodioden, ADC: Analog-Digital-Umwandler, VME-Bus: Schnittstelle nach dem VME-Standard (*Versa Module Europe*) zum LynxOS-Experimentsteuerungsrechner. Gestrichelte Verbindungslinien kennzeichnen digitale Logik-Torsignale.*

Der Teilchennachweis in der Elektronendetektormatrix erfolgt in Analogie zum Photonenzweig, wobei die Energieinformation E' jedoch wegen der unzureichenden Energieauflösung im Elektronenzweig nicht aufgezeichnet wird. Ein Analog-Digital-Umwandler zur Konversion der Signalhöhe wird somit nicht benötigt. Die Energieauflösung reicht jedoch aus, um mittels eines Diskriminators, der alle Ereignisse außerhalb des Energieintervalls $E'_0 \pm \Delta E'$ verwirft, Photoelektronen sowie elektronisches Rauschen von den echten Rückstoßelektronen zu trennen. Die Richtungsinformation des Elektrons, also die Winkelabweichung $\beta_{\|,\perp}$ des Impulses $\mathbf{p}'$ bezüglich $\mathbf{q}_0$ parallel bzw. senkrecht zur Streuebene, ist wie im Photonenzweig durch die Adresse des angesprochenen Detektorpixels gegeben.

Beide Diskriminatoren senden im Falle eines gültigen Photonen- bzw. Elektronenereignisses ein Logiksignal an die Koinzidenzeinheit. Das Photonensignal startet dabei zum Zeitpunkt t_1 ein Koinzidenzfenster der Länge ΔT. Trifft das Elektronensignal zu einem Zeitpunkt $t_2 > t_1$ ein, so daß die Koinzidenzbedingung $t_2 - t_1 < \Delta T$ erfüllt ist, werden die beiden Ereignisse als einem Streuprozeß zugehörig angesehen. In diesem Fall wird die gesamte Meßinformation, d. h. die Adressen der angesprochenen Pixel des Photonen- und Elektronendetektors sowie die Energie des gestreuten Photons ω', auf den VME-Bus geschrieben und als Koinzidenzereignis im Experimentsteuerungsrechner gespeichert.

Die Nachweiskomponenten im Photonen- und Elektronenzweig sowie die Auslese- und Koinzidenzelektronik sollen in den nachfolgenden Abschnitten im einzelnen beschrieben werden.

2.2.1 Der Photonendetektor

Der Nachweis der Sekundärphotonen erfolgt mit einem Multisegmentdetektor, der aus zwölf PIN-Halbleiterdioden aus hochreinem Germanium aufgebaut ist. Dieser Diodentyp zeichnet sich durch eine gute Energieauflösung bei zugleich hoher Effizienz für den Nachweis von Röntgenquanten im Energiebereich der gestreuten Photonen im (γ,eγ)-Experiment ($\simeq$ 110 keV) aus. Der Detektor ist eine Sonderanfertigung der Firma Detector Systems GmbH und ersetzt ein älteres Modell, welches mit einer einzigen Germaniumdiode ungefähr den gleichen Raumwinkel erfaßte. Dadurch konnte eine deutliche Verbesserung der Impulsauflösung des (γ,eγ)-Spektrometers in p_x- und p_y-Richtung gegenüber früheren Messungen [KTSS+96, Kur97] erreicht werden, ohne die koinzidente Zählrate zu reduzieren. Die kreuzförmige Anordnung der Dioden ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die einzelnen Dioden haben eine Fläche von $12 \times 12\,\mathrm{mm}^2$ und eine aktive Dicke von ebenfalls 12 mm. Die Segmente wurden aus einem einzigen zylindrischen Germaniumkristall herausgearbeitet, um eine möglichst gleichförmige Effizienz der Dioden zu erreichen, und sind durch 2 mm breite Gräben voneinander getrennt. Die Dioden werden zur Unterdrückung des Stromrauschens mit flüssigem Stickstoff (77 K) gekühlt. Zu diesem Zweck ist an der Rückseite des Germaniumkristalls ein Kühlfinger angebracht. Jede Diode ist mit einem individuellen Vorverstärkerkanal ausgestattet.

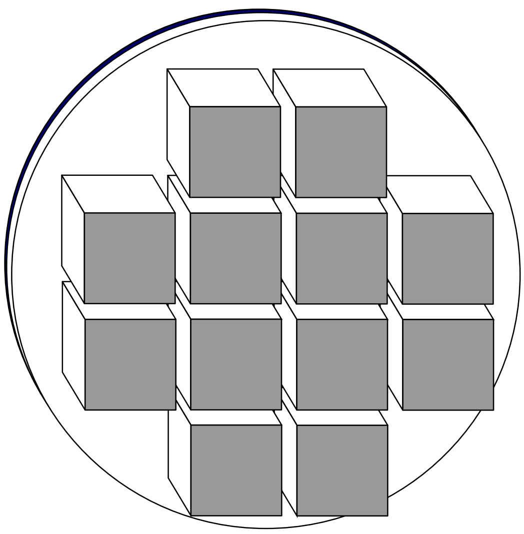


Abbildung 2.6: *Die Photonendetektormatrix bestehend aus 12 hochreinen Germaniumdioden in Draufsicht. Die einzelnen Dioden haben eine Fläche von* $12 \times 12\,\mathrm{mm}^2$ *und sind durch* 2 mm *breite Gräben voneinander getrennt. Es ergibt sich ein Raster von* $14 \times 14\,\mathrm{mm}^2$. *Die aktive Dicke der Dioden beträgt* 12 mm. *Die Segmente wurden aus einem einzigen zylindrischen Germaniumkristall herausgearbeitet. Abbildung in Originalgröße.*

PIN-Dioden besitzen zwischen dem p- und n-dotierten Bereich eine breite intrinsische Schicht, die sich durch eine geringe Konzentration freier Ladungsträger auszeichnet. Legt

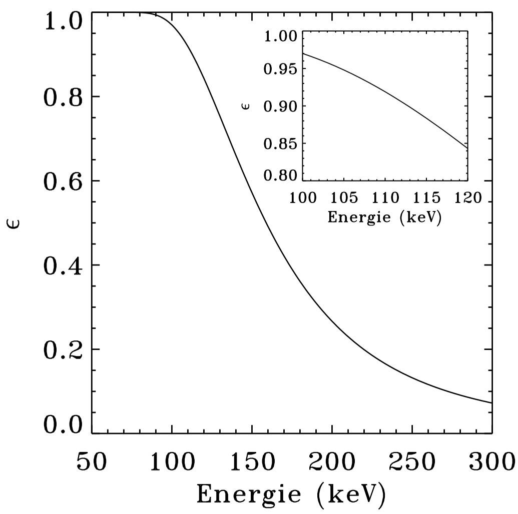


Abbildung 2.7: *Die Effizienz ϵ des Multipixel-Germaniumdetektors für den Photonennachweis als Funktion der Energie des gestreuten Photons. In dem für die* (γ,eγ)*-Messungen relevanten Bereich von* 100 keV *bis* 120 keV *(kleiner Kasten) fällt die Effizienz ungefähr um* -0.6 %/keV *ab. Insbesondere für Systeme mit breiter Impulsverteilung ist daher eine Korrektur der gemessenen Spektren notwendig.*

man an den im Experiment verwendeten Diodentyp eine Sperrspannung von -1500 V an, so wird die Diode vollständig ausgeräumt und in der intrinsischen Schicht bildet sich ein annähernd konstantes elektrisches Feld aus. Ein einfallendes Photon erzeugt im Inneren der Diode Elektron-Loch-Paare, die nach ihrer Polarität getrennt zu den dotierten Bereichen abfließen. Der entstehende Ladungspuls ist proportional zur Energie des absorbierten Photons. Ein ladungsempfindlicher Vorverstärker erzeugt daraus ein Spannungssignal, welches über eine abgeschirmte Leitung zum entsprechenden Kanal des Spektroskopieverstärkers übertragen wird. Für die intrinsische Effizienz ϵ des Detektors, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein einfallendes Photon nachgewiesen wird, gilt bei annähernd parallelem Einfall der Photonen die Abhängigkeit $\epsilon = 1 - e^{-\mu x}$ [Leo94], wobei x die Dicke des Wechselwirkungsbereichs und μ der Massenabsorbtionskoeffizient ist. Dieser ist proportional zum totalen Wirkungsquerschnitt, der für Germanium im relevanten Energiebereich um 110 keV durch den Beitrag des Photoeffekts dominiert wird [Sin76]. Man erhält schließlich die in Abbildung 2.7 dargestellte Energieabhängigkeit.

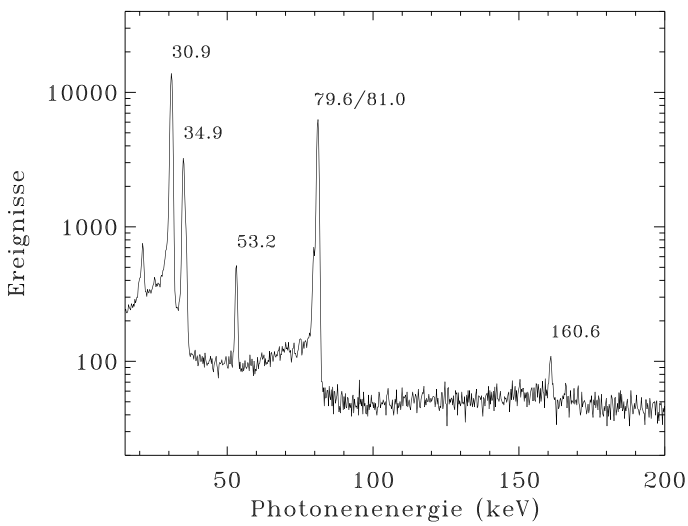


Abbildung 2.8: *Energiespektrum der Photonen aus einer radioaktiven* $^{133}_{56}$Ba*-Quelle in einem einzelnen Kanal des Photonendetektors bei einer Messung im Januar 2000. Die Energien der unterschiedlichen Linien sind in* keV *angegeben.*

Abbildung 2.8 zeigt das Energiespektrum der Photonen aus einer radioaktiven $^{133}_{56}$Ba-Quelle in einem einzelnen Kanal des Photonendetektors bei einer Messung im Januar

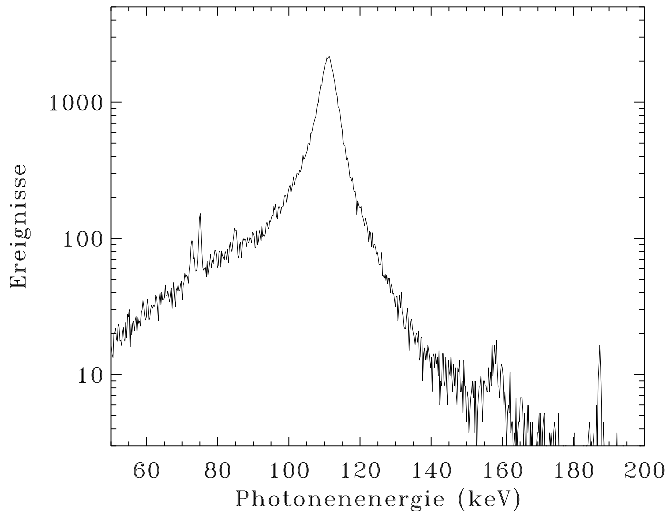


Abbildung 2.9: *Nichtkoinzidentes Comptonprofil einer Kupferfolie mit einer Flächenbelegung von* $770\,\mu$g/cm^2. *Das Spektrum wurde in einem einzelnen Detektorkanal bei einer Messung im Januar 2000 aufgenommen. Das Maximum des Profils liegt bei* 111.2 keV. *Man erkennt außerdem die elastische Linie bei der Primärenergie von* 187.4 keV *sowie das Comptonprofil zur Energie der ersten Harmonischen von* 374.8 keV *bei* 158.2 keV.

2000. Das charakteristische Linienspektrum wird im Experiment genutzt, um die Energieskala für die gestreuten Photonen zu kalibrieren. Da die Verstärkung des Detektorsignals von Pixel zu Pixel leicht variieren kann, wird die Kalibration kanalweise vorgenommen. Das Spektrum kann ferner herangezogen werden, um aus einem Vergleich der natürlichen Linienbreiten mit den gemessenen Werten ein empirisches Gesetz für die Abhängigkeit der Energieauflösung des Detektors $\sigma_{\omega'}$ von der Photonenenergie ω' abzuleiten. Für die gezeigte Messung, bei der die Impulsformungszeit des Spektroskopieverstärkers auf $3\,\mu$s eingestellt war, ergibt sich im Energieintervall von 30 keV bis 200 keV in guter Näherung der folgende lineare Zusammenhang:

$$\sigma_{\omega'}[\mathrm{keV}] = 0.226 + 5.38 \cdot 10^{-4} \omega'[\mathrm{keV}] \, . \tag{2.3}$$

Wichtig ist hierbei auch, daß sich die einzelnen Detektorkanäle in ihrer Energieauflösung nur geringfügig unterscheiden. Für die Comptonenergie $\omega'_0 = 111.2$ keV ergibt sich eine Energieauflösung $\sigma_{\omega'} = 286$ eV.

Da das (γ,eγ)-Experiment über keine Vorrichtung verfügt, um den primären monochromatischen Photonenfluß Φ direkt zu messen, wird dieser mittels des einfach-differentiellen Klein-Nishina-Wirkungsquerschnitts $(\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega_{k'})_{\mathrm{KN}}$ [KN29], der über den Öffnungswinkel des Photonendetektors $\Delta\Omega_{k'}$ als konstant angenommen wird, aus den gemessenen nichtkoinzidenten Comptonprofilen bestimmt. Als Probe dient hierbei eine Kupferfolie mit einer Flächenbelegung von $770\,\mu$g/cm^2 ($\simeq 86\,\mu$m), deren Energiespektrum bei einer Messung im Januar 2000 in Abbildung 2.9 gezeigt ist. Es gilt

$$\Phi = \frac{N_C/T}{N_A Z \dfrac{D}{A} \left(\dfrac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega_{k'}}\right)_{\mathrm{KN}} \Delta\Omega_{k'}\, \epsilon_0} \, . \tag{2.4}$$

Dabei bezeichnet N_C die integrale Zahl der Ereignisse im Comptonprofile nach der Meßdauer T, N_A ist die Avogadro-Konstante und ϵ_0 die Effizienz des Photonendetektors bei der Comptonenergie ω_0'. Die Zahl der streuenden Elektronen in einer Probe mit der Kernladungszahl Z, dem Molgewicht A und der Flächenbelegung D wird durch die Größe $N_A \cdot Z \cdot D \cdot A^{-1}$ beschrieben.

Aus dem Comptonprofil in Abbildung 2.9 ergibt sich ein primärer Photonenfluß $\Phi = 1.23 \cdot 10^{12}$ Photonen/s in einem Strahlfleck von $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$ bei einem mittleren PETRA-Strahlstrom von 36 mA. Um den Primärfluß bei verschiedenen Messungen einfacher vergleichen zu können, ist es zweckmäßig, diesen auf den Strahlstrom und die Fläche des Strahlflecks zu normieren. Man erhält die Flußdichte $\Phi_0 = 8.51 \cdot 10^9$ Photonen/s $\cdot$ mA $\cdot$ mm^2.

2.2.2 Der Elektronendetektor

Der positionsempfindliche Elektronendetektor wurde aus 33 Silizium-PIN-Photodioden der Firma Hamamatsu aufgebaut, deren Anordnung in Abbildung 2.10 gezeigt ist. Das Nachweisprinzip entspricht dem des Photonendetektors, jedoch genügt wegen der stärkeren Wechselwirkung der Elektronen in Materie bereits eine sehr dünne intrinsische Schicht, um eine gute Effizienz für den Nachweis von 70 keV-Elektronen zu erzielen. So beträgt die aktive Dicke der eingesetzten PIN-Dioden nur $300\,\mu$m. Dadurch wird zugleich die unerwünschte Detektion gestreuter Photonen, deren Absorptionlänge in Silizium um etwa zwei Größenordnungen höher ist, unterdrückt. Bei der Konzeption der Detektorplatine wurde besonderer Wert auf die Maximierung der nachweisempfindlichen Fläche im Verhältnis zur Gesamtfläche gelegt [Sat97]. Die verwendeten PIN-Dioden besitzen eine

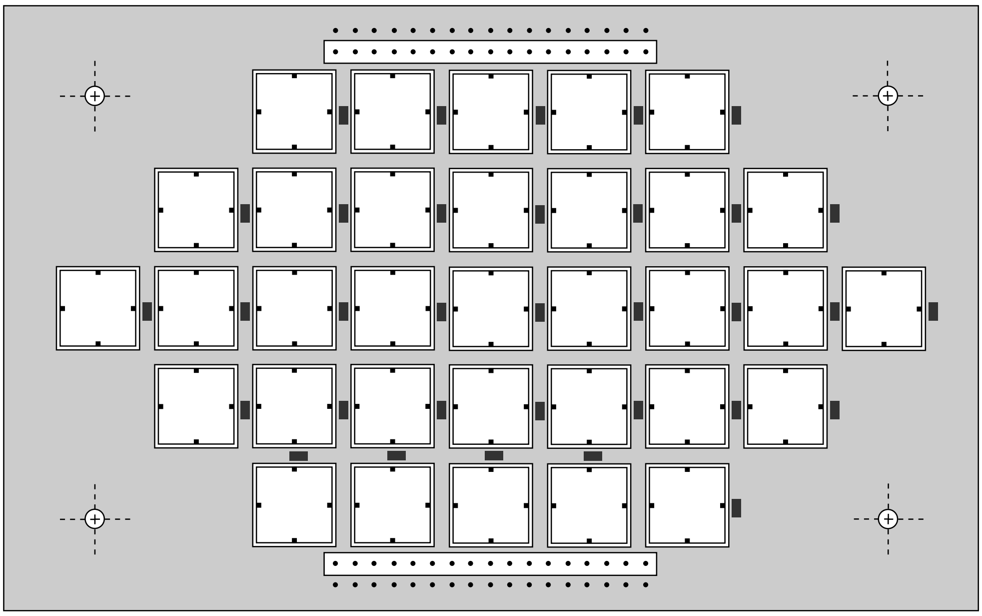


Abbildung 2.10: *Die Elektronendetektormatrix bestehend aus 33 Silizium-PIN-Dioden in Draufsicht. Die aktive Fläche einer einzelnen Diode beträgt* $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$. *Die Dioden liegen auf einem Raster von* $13 \times 13\,\mathrm{mm}^2$ *mit einem Zwischenraum von jeweils* 2 mm. *Abbildung in Originalgröße.*

aktive Fläche von $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$ und sind auf einem Raster von $13 \times 13\,\mathrm{mm}^2$ angebracht, so daß ein Flächennutzungsgrad von 59 % erreicht wird. Der minimale Abstand der Dioden ergibt sich aus der Strukturierung der Kontaktpunkte für den p-dotierten Bereich, die sich zwischen den Dioden auf der Platine befinden. Die Kontaktierung geschieht im sogenannten *Bonding*-Verfahren, bei dem ein feiner Golddraht zwischen den Kontaktpunkten gespannt wird. Der n-dotierte Bereich auf der Rückseite der Dioden ist mit einem $0.4\,\mu$m dünnen Goldfilm bedampft und wird mit einem Leitkleber auf der ebenfalls goldbeschichteten Platinenoberfläche fixiert. Die Diodenoberfläche ist zum Schutz mit einer $0.1\,\mu$m dünnen SiO_2-Schicht versiegelt.

Analog zum Photonenzweig verfügt jede Diode über einen eigenen Vorverstärkerkanal, wobei aus technischen Gründen nur 32 Kanäle ausgelesen werden. Abbildung 2.11 zeigt den Aufbau eines Kanals im Elektronenzweig innerhalb des Vakuums mit der Si-PIN-Diode und dem ladungsempfindlichen Vorverstärker. Die Ladungsverstärkerplatinen der Firma Schrack sind mit einem symmetrischen Leitungstreiber bestückt, der neben dem ursprünglichen Signal auch ein invertiertes Ausgangssignal erzeugt. Dadurch können bei der Signalübertragung zum Spektroskopieverstärker eingekoppelte Störungen anschließend durch Differenzbildung in einem Subtrahierverstärker eliminiert werden. Das Signalrauschen setzt sich somit im wesentlichen aus dem Stromrauschen der PIN-Dioden und dem Widerstandsrauschen der Verstärkerelektronik zusammen. Zusätzlich können Leckströme im Eingangs-Feldeffekttransistor auftreten. Diese Rauschquellen begrenzen die erreichbare Energieauflösung, die bei einer Impulsformungszeit des Spektroskopieverstärkers von $1\,\mu$s für 70 keV-Elektronen $\sigma_{E'} \simeq 2.9$ keV beträgt. Damit kann das Elek-

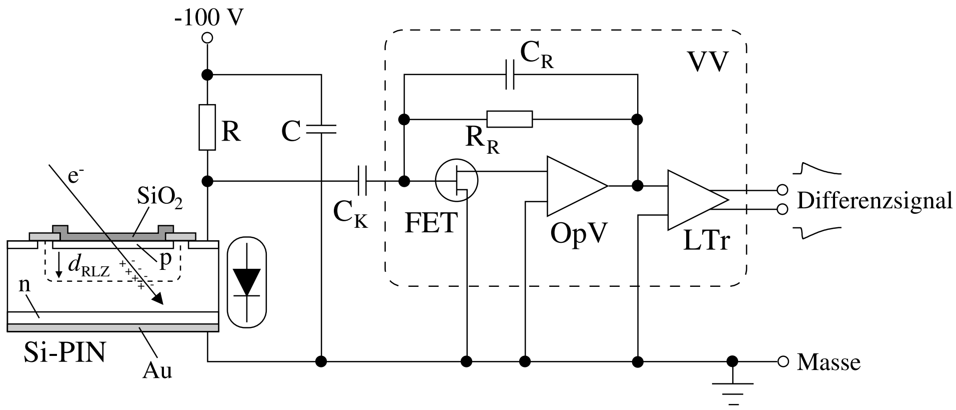


Abbildung 2.11: *Schematisches Schaltbild eines Vorverstärkerkanals im Elektronenzweig. Si-PIN: Silizium-PIN-Diode,* R*: strombegrenzender Vorwiderstand,* C*: Hochspannungsfilter,* C_K*: Kopplungskondensator, FET: Eingangs-Feldeffekttransistor, OpV: Operationsverstärker zur Ladungsintegration,* R_R, C_R*: RC-Rückkopplungsglied des ladungsempfindlichen Vorverstärkers, LTr: Symmetrischer Leitungstreiber für die Übertragung des Differenzsignals zum Hauptverstärker. Die gestrichelt eingerahmten Komponenten sind auf den verwendeten Vorverstärkerplatinen (VV) der Firma Schrack in Hybridbauweise zusammengefaßt. Im Inneren der PIN-Diode ist die Ausdehnung der Raumladungszone* d_{RLZ} *angedeutet, die bei Anlegen einer Sperrspannung von* -100 *V maximal wird.*

tronensignal eindeutig vom Untergrund diskriminiert werden.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Jas98] wurden an einem funktionsgleichen Detektorsystem verschiedene Strategien zur Optimierung der Energieauflösung erprobt. So ließ sich die Auflösung durch Kühlen der PIN-Diode und des Eingangs-Feldeffekttransitors auf $-20\,^{\circ}$C um etwa 20 % verbessern. Ein weiteres Absenken der Temperatur bis auf $-200\,^{\circ}$C brachte hingegen keine signifikante Änderung. Bemerkenswert ist zudem, daß der Austausch der symmetrischen Signalübertragung durch ein koaxiales Übertragungsverfahren gleichfalls zu einer Verbesserung der Energieauflösung um 20 % führte. Das Rauschen durch die zusätzlich benötigten Komponenten (symmetrischer Leitungstreiber und Subtrahierverstärker) ist also zumindestens im Laborversuch größer als der Gewinn durch die Störunterdrückung. Durch den Einsatz eines kommerziellen *state-of-the-art* Ladungsverstärkers der Firma AmpTek vom Typ A250 konnte die Auflösung schließlich noch einmal um 50 % verbessert werden. Damit wäre zusammengefaßt eine Optimierung der Energieauflösung auf $\sigma_{E'} \simeq 1$ keV möglich. Dies reicht jedoch nicht aus, um im (γ,eγ)-Experiment zwischen Valenz- und Rumpfzuständen unterscheiden zu können. In Graphit beträgt der Abstand zwischem dem Valenzband und dem ersten Rumpfniveau etwa 265 eV.

2.2.3 Die Auslese- und Koinzidenzelektronik

Im folgenden Abschnitt sollen die Komponenten der Vielkanal-Koinzidenzelektronik, welche in Abbildung 2.12 schematisch wiedergegeben ist, beschrieben werden. Die Elektronikeinheiten lassen sich nach ihren Aufgaben grob in vier Kategorien aufteilen:

- *Spektroskopieverstärker* verstärken die Signale, die von den Ladungsverstärkern empfangen werden, noch einmal und erfüllen damit drei untergeordnete Aufgaben:
  - Der Signal-Rausch-Abstand wird erhöht, wodurch eine bessere Diskrimination der Signale ermöglicht wird.
  - Die Signalhöhe und -polarität wird den spezifischen Anforderungen der nachfolgenden Komponenten angepaßt.
  - Durch die unterschiedlichen Impulsformungszeiten wird die zeitliche Abfolge der Photonen- bzw. Elektronensignale entsprechend den Erfordernissen der Koinzidenzelektronik festgelegt.
- *Diskriminatoren* trennen die Signale der comptongestreuten Photonen und der Rückstoßelektronen nach ihrer Energie vom Rauschen sowie von elastisch gestreuten Photonen bzw. Photoelektronen, um die Zahl „unechter“ Koinzidenzereignisse zu reduzieren.
- Das *Koinzidenzregister* überprüft die Koinzidenzbedingung, also das zeitliche Zusammentreffen eines Photonen- und eines Elektronenereignisses innerhalb der Diskriminatorschwellen, die dann einem einzigen Streuprozeß zugeordnet werden.

- *Digitalwandler* konvertieren die analogen Signale und stellen sie in digitaler Form zur weiteren Datenverarbeitung bzw. Speicherung zur Verfügung.

Die Elektronik ist dabei so eingerichtet, daß unabhängig von den Koinzidenzereignissen auch das Energiespektrum der nichtkoinzidenten Photonen, also das Comptonprofil, gemessen wird.

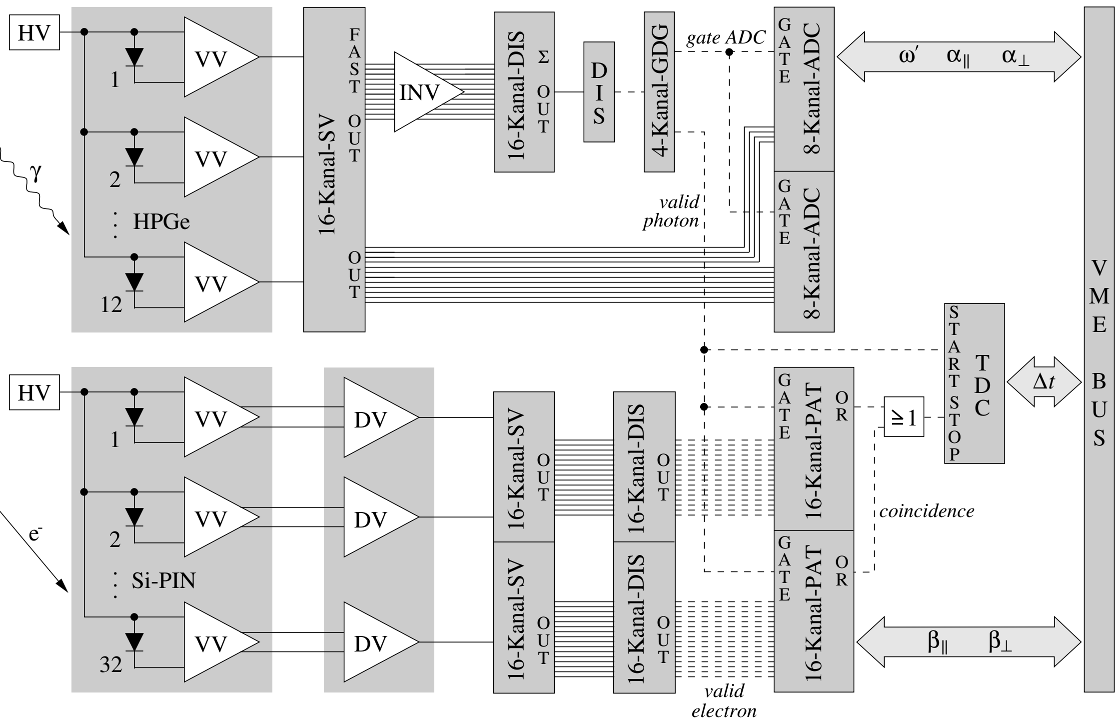


Abbildung 2.12: *Schematisches Schaltbild der Vielkanal-Koinzidenzelektronik. HV: Hochspannungsversorgung, HPGe: hochreine Germaniumdiode (Photonendetektormatrix), Si-PIN: Silizium-PIN-Diode (Elektronendetektormatrix), VV: Vorverstärker, DV: Subtrahierverstärker, SV: Spektroskopieverstärker, INV: invertierender Verstärker, DIS: Flankendiskriminator, GDG: Torsignalgenerator mit Verzögerungsglied (*gate-delay-generator*), ADC: Analog-Digital-Umwandler, PAT: Koinzidenzregister (*pattern unit*), TDC: Zeit-Digital-Umwandler; OUT: Signalausgang, FAST OUT: schneller Signalausgang, Σ OUT, Summe der logischen Ausgangssignale, GATE: Zeitfenster, OR: Logisches ODER, START: Startsignal für die Zeitmessung, STOP: Stoppsignal für die Zeitmessung. Durchgezogene Verbindungslinien kennzeichnen analoge Signale, gestrichelte Linien Logiksignale nach der NIM-, TTL-, oder ECL-Norm. Doppelseitige Pfeile deuten die softwaregesteuerte Kommunikation zwischen den elektronischen Komponenten und dem lokalen Experimentsteuerungsrechner über den VME-Bus an.*

Der energieauflösende Photonenzweig

Das Vorverstärkersignal des Photonendetektors wird nach einer Kabelstrecke von 3 m zunächst einem 16-Kanal-Spektroskopieverstärker (SV) zugeführt, der neben den Hauptverstärkersignalen mit einer typischen Impulsformungszeit von 3 μs (OUT) auch ein schnelles Ausgangssignal mit einer Breite von $\simeq$ 100 ns (FAST OUT) erzeugt. Das schnelle Signal ermöglicht eine Diskrimination des Photons lange bevor das Maximum des Signals im Hauptverstärkerzweig erreicht ist. Der 16-Kanal-Diskriminator (DIS) akzeptiert dabei nur negative Signale mit einer maximalen Pulshöhe von 4 V, so daß Polarität und Verstärkung des schnellen Ausgangspulses zunächst in einem Invertierverstärker (INV) angepaßt werden müssen. Die Diskriminatorschwellen können softwaregesteuert über den VME-Bus vom LynxOS-Experimentsteuerungsrechner aus kanalweise eingestellt und verändert werden. Die Steuerungssoftware ist eine Erweiterung des Programmpakets ON_LINE [Kra00]. Die logischen Ausgangssignale der Diskriminatorkanäle werden summiert (Σ OUT) und an einen 4-Kanal-Torsignalgenerator mit Verzögerungsglied weitergeleitet. Dieser startet bei der Diskrimination mindestens eines gültigen Photonereignisses zwei Logik-Torsignale.

Das erste Torsignal (*gate ADC*) dient als Zeitfenster für die Konversion des hauptverstärkten Photonensignals in einem der beiden 8-Kanal-Analog-Digital-Umwandler (ADC). Die verwendeten ADCs können Spannungssignale bis zu einer Höhe von 4 V digitalisieren. Die Konversion wird dabei nach Überschreiten eines unteren Schwellenwertes beim Erreichen des Signalmaximums ausgelöst. Treffen ein oder mehrere Photonensignalmaxima innerhalb des Zeitfensters mit einer typischen Breite von 4 μs ein, so werden die maximalen Pulshöhen jeweils in ein 12-Bit-Wort konvertiert und zusammen mit den Kanalnummern und der Multiplizität der Konversion in einen Zirkularpuffer geschrieben.

Das zweite Torsignal (*valid photon*) definiert mit der ansteigenden Flanke die erste Zeitmarke t_1 für den Zeit-Digital-Umwandler (TDC) und setzt ein Zeitfenster der Breite $\Delta T \simeq 1\,\mu$s für die Koinzidenzeinheit, die aus zwei 16-Kanal-Koinzidenzregistern (PAT) aufgebaut ist. Ein Koinzidenzereignis liegt vor, wenn innerhalb des Zeitraums ΔT auf einem Kanal der Koinzidenzeinheit ein oder mehrere diskriminierte Elektronensignal (*valid electron*) detektiert werden.

Unabhängig von den koinzidenten Ereignissen werden alle konvertierten Photonensignale nach Kanalnummern getrennt in zwölf Histogrammpuffer geschrieben, die nach Beendigung einer Messung über den VME-Bus ausgelesen und gespeichert werden. Man erhält so die nichtkoinizdenten Photonenspektren (vgl. Abbildung 2.9).

Der Elektronenzweig

Im Elektronenzweig werden nach einer Kabelstrecke von 2 m zunächst in vier 8-Kanal-Subtrahierverstärkern aus den symmetrischen Ausgangssignalen der Vorverstärker die ursprünglichen unipolaren Signale rekonstruiert, bevor diese an zwei 16-Kanal-Spektroskopieverstärker (SV) weitergeleitet werden. Die Spektroskopieverstärker sind baugleich mit dem Modell, das im Photonenzweig eingesetzt wird, wobei aber eine kürzere Impulsformungszeit von $1\,\mu$s eingestellt wird. Auch die zwei nachfolgenden 16-Kanal-Diskriminatoren (DIS) sind mit der entsprechenden Einheit im Photonenzweig identisch, jedoch werden die logischen Ausgangssignale der Diskriminatoren (*valid electron*) kanalweise an die Koinzidenzeinheit übermittelt.

Die Koinzidenzeinheit

Detektiert die Koinzidenzeinheit innerhalb des Zeitfensters der Breite ΔT, welches durch ein gültiges Photonereignis (*valid photon*) gesetzt wurde, in einem oder mehreren Kanälen ein gültiges Elektronenereignis (*valid electron*), so wird der Inhalt der Koinzidenzregister in zwei 16-Bit-Wörtern gespeichert und ein sogenanntes LAM-Signal (*look at me*) über den VME-Bus an den Experimentsteuerungsrechner gesendet. Zugleich wird ein weiteres Logiksignal (*coincidence*) gestartet, welches die Zeitinformation t_2 enthält und als Stoppmarke für den TDC dient. Dieser konvertiert das Zeitintervall $\Delta t = t_2 - t_1$ in ein 16-Bit-Wort und schreibt es in einen Zirkularpuffer. Der vollständige zeitliche Ablauf eines Koinzidenzereignisses in der Vielkanal-Koinzidenzelektronik ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

Das LAM-Signal veranlaßt den Rechner schließlich, die Koinzidenzregister sowie die Puffer des ADCs und des TDCs auszulesen. Die Koinzidenzinformation wird dann als kompletter Datensatz an die im Rechner gespeicherte Liste der Koinzidenzereignisse angehängt. Im folgenden ist exemplarisch ein Ausriß aus der Liste dargestellt, wobei jede Zeile einem Koinzidenzereignis entspricht:

```
0000 4000  1267  3: 2059
0000 0008  1222  8: 1993
0020 0000  1162  5: 2043
2000 0000  1222  1: 2029
0000 1000  1182  4: 1499
0001 0000  1267  4: 2013
0000 0008  1272  9: 1980
0000 0400  1252  7: 2012
2040 0000  1230  0: 2004
0004 0000  1199  4: 2032 8: 1641
```

Die ersten beiden Spalten zeigen die 16-Bit-Worte aus den Koinzidenzregistern als Hexadezimalzahl; sie enthalten die Ortsinformation des Rückstoßelektrons. Die dritte Spalte ist das 16-Bit-Wort aus dem TDC in Dezimaldarstellung. Und die nachfolgenden Spalten bestehen jeweils aus der Kanalnummer und dem zugeordneten 12-Bit-Wort des ADCs als Dezimalzahl; sie enthalten folglich die Orts- und Energieinformation des gestreuten Photons. Die letzten beiden Zeilen zeigen Koinzidenzereignisse, bei denen innerhalb des Zeitfensters jeweils zwei Elektronen bzw. Photonen detektiert wurden. Da in diesem Fall keine eindeutige Zuordnung der koinzidenten Streupartner möglich ist, werden derartige Mehrfachereignisse bei der Auswertung der Daten nicht berücksichtigt. Da die digitalisierte Information im ADC und TDC die entsprechenden Puffer jeweils erst mit gewisser

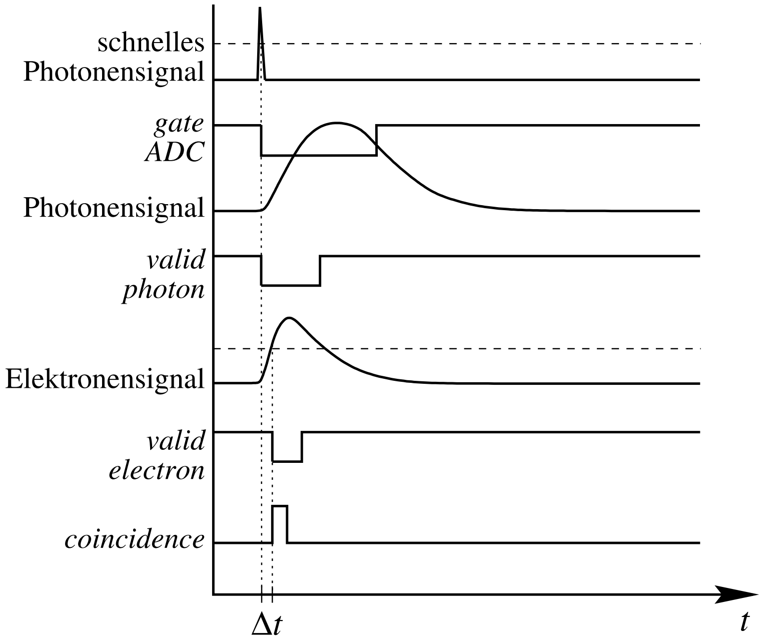


Abbildung 2.13: *Zeitablaufdiagramm eines Koinzidenzereignisses in der Vielkanal-Koinzidenzelektronik. Gestrichelt sind die Schwellenwerte der Diskriminatoren angedeutet. Das diskriminierte schnelle Ausgangssignal eines Kanals des Spektroskopieverstärkers im Photonenzweig startet zwei Torsignale: Zum einen wird das Akzeptanzintervall (*gate ADC*) für das langsame Photonensignal im Analog-Digital-Umwandler gesetzt; die Konversion erfolgt dabei unmittelbar nach Eintreffen des Signalmaximums. Zum anderen öffnet sich ein Zeitfenster (*valid photon*) für das koinzidente Auftreten eines diskriminierten Elektronenhauptverstärkersignals (*valid electron*). Dieses löst schließlich das Logiksignal für ein akzeptiertes Koinzidenzereignis (*coincidence*) aus.*

Verzögerung gegenüber dem LAM-Signal erreicht, muß softwareseitig auch ein Zeitfenster für das Auslesen der Puffer gesetzt werden; dies ist jedoch wegen der niedrigen Koinzidenzrate von 5–15 Hz unkritisch.

Die Zeitauflösung der Koinzidenzelektronik

Die statistische Genauigkeit eine Koinzidenzexperimentes hängt maßgeblich von der Zahl sogenannter *zufälliger* Koinzidenzen ab. Diese können zum einen durch die Diskrimination von Pulsen aus dem Rauschen der Detektoren, insbesondere im Elektronenzweig, hervorgerufen werden. Es kann sich aber auch um scheinbar koinzidente Teilchen handeln, die ihren Ursprung in verschiedenen Streuprozessen haben. Für eine *kontinuierliche* Photonenquelle ist die Zählrate der zufälligen Koinizdenzen N_c durch den folgenden Zusammenhang gegeben [Leo94]:

$$N_c = N_1 \cdot N_2 \cdot \Delta T \ . \tag{2.5}$$

Dabei sind N_1 und N_2 die Einzelzählraten in den Detektoren 1 und 2, und ΔT ist die Breite des Koinzidenzfensters, daß mit dem Eintreffen eines Einzelereignisses in Detektor 1 geöffnet wird.

Synchrotronstrahlungsquellen sind wegen der Zeitstruktur der Teilchenpakete im Speicherring *gepulste* Quellen. Hierbei ist die mittlere Zeitspanne zwischen den einfallenden Photonen aus einem einzelnen Paket meist deutlich kürzer als die experimentelle Zeitauflösung, während der zeitliche Abstand der Pakete τ größer ist. Im PETRA-Speicherring sind die Teilchenpakete 2 ns lang und können auf diskrete Positionen im Abstand von 96 ns verteilt werden. Dabei existieren zwei Standard-Betriebsmodi, die sich durch die zeitliche Überstruktur der Teilchenpakete unterscheiden. Im sogenannten *14-Bunch-Modus* wird der Speicherring mit 14 Teilchenpaketen im Abstand von 480 ns gefüllt. Zwischen den Teilchenpaketen bleiben also jeweils vier Positionen unbesetzt. Im *42-Bunch-Modus* werden hingegen jeweils drei aufeinanderfolgende Positionen besetzt, so daß in einem Teilzug von 480 ns Länge nur zwei Positionen frei bleiben. In beiden Modi folgt am Ende des Teilchenzugs aus 14 bzw. 42 Teilchenpaketen eine Pause von 1.345 μs bzw. 1.152 μs.

Die experimentelle Zeitauflösung ist durch die Summe der Zeitauflösungen der Detektoren und der durchlaufenen Komponenten in der Koinzidenzelektronik gegeben. Die Zeitauflösung der Festkörperdetektoren ist dabei vor allem durch die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger, die in unterschiedlichen Tiefen erzeugt werden, bestimmt; sie liegt in der Größenordnung von 10 ns. In der Koinzidenzelektronik wird die Zeitauflösung im wesentlichen durch die funktionsbedingte Zeitungenauigkeit der Flankendiskriminatoren beeinflußt. Je nach Signalhöhe variiert die Steigung der ansteigenden Flanke, so daß der eingestellte Schwellenwert zu leicht unterschiedlichen Zeiten überschritten wird. Die experimentelle Zeitauflösung legt die untere Grenze für die Breite des Koninzidenzfenster ΔT fest, um möglichst alle Koinzidenzen zu erfassen.

Abbildung 2.14 zeigt das Zeitspektrum einer Koinzidenzmessung an einem $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$-Schichtsystem, das auf eine freitragende Trägerfolie aus Graphit aufgedampft wurde. Die Flächenbelegungen sind 30 μg/cm^2 ($\simeq$ 33 nm) für die Kupferschicht, 10 μg/cm^2 ($\simeq$ 11 nm) für die Nickelschicht und 8 μg/cm^2 ($\simeq$ 35 nm) für den Graphitfilm. Die Zeitauflösung des Koinzidenzmaximums, das sich deutlich vom Untergrund zufälliger Koinzidenzen abhebt, beträgt 60 ns (FWHM). Die Messung wurde im 42-Bunch-Modus des PETRA-Speicherrings (siehe oben) durchgeführt. Die wellenförmige Struktur des Untergrunds ergibt sich aus der Faltung der Zeitstruktur eines Teilzugs von 480 ns Länge mit der experimentellen Zeitauflösung. Die drei Teilchenpakete pro Teilzug im Abstand von 96 ns können nicht aufgelöst werden, so daß sich ein quasikontinuierlicher Lichtpuls von 192 ns Länge ergibt. Das Zeitspektrum kann genutzt werden, um den Anteil der zufälligen Koinzidenzen an der Gesamtzahl der Koinzidenzen abzuschätzen. Für ein typisches Koinzidenzfenster von 1 μs Breite ergibt sich dieser Anteil zu 9 %. Durch die Auswertung der Zeitinformation in den abgespeicherten Koinzidenzdateien und das Setzen von geeigneten Schwellen ober- und unterhalb des Koinzidenzmaximums kann dieser Wert weiter bis auf $\simeq$ 3.5 % reduziert werden.

Alternativ kann der Anteil der zufälligen Koinzidenzen auch aus den Einzelzählraten abgeschätzt werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Photonenquelle gepulst ist.

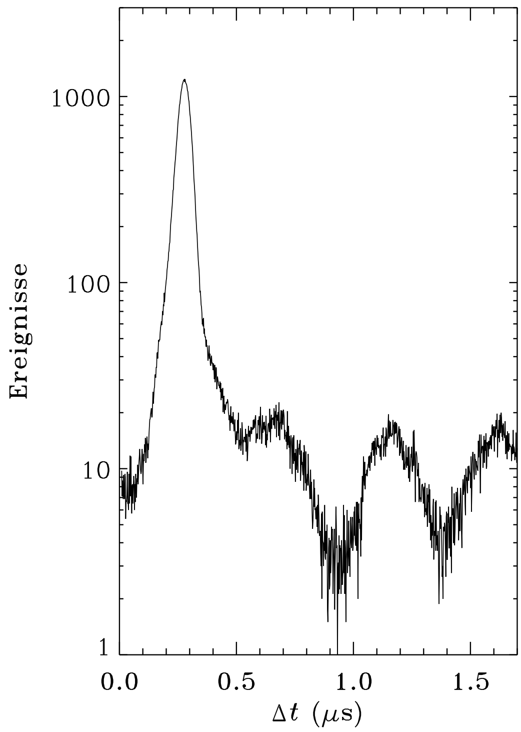


Abbildung 2.14: *Zeitspektrum einer Koinzidenzmessung an einem* $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$*-Schichtsystem. Die Probe besitzt eine Flächenbelegung von* $30\,\mu$g/cm^2 *Kupfer und* $10\,\mu$g/cm^2 *Nickel auf einer* $8\,\mu$g/cm^2*-Trägerfolie aus Graphit. Aufgetragen ist die Differenz zwischen dem Öffnen des Zeitfensters für ein gültiges Photonensignal (*valid photon*) und dem Auftreten des Rechtecktorsignals für eine akzeptierte Koinzidenz (*coincidence*; vgl. Abbildung 2.13). Die Zeitauflösung des Koinzidenzmaximums beträgt* 60 ns *(FWHM). Die wellenförmige Struktur des Untergrunds mit einer Periode von etwa* 480 ns *ergibt sich aus der Faltung der Zeitstruktur der Teilchenpakete im PETRA-Speicherring im sogenannten 42-Bunch-Modus mit der experimentellen Zeitauflösung.*

Gleichung (2.5) gilt dann nur noch in dem Grenzfall, daß die Breite des Koinizdenzfensters ΔT sehr viel größer als die Zeitstruktur der Synchrotronstrahlung ist, ansonsten wird die Zahl der zufälligen Koinzidenzen N_c maßgeblich durch den Abstand der Lichtpulse τ bestimmt [Häm90]. Sei $n \geq 1$ die Zahl der Lichtpulse im Zeitintervall ΔT, dann gilt

$$N_c = N_1 \cdot N_2 \cdot n \cdot \tau \,. \tag{2.6}$$

Für $\Delta T = 1\,\mu$s erhält man $n = 2$, und mit $\tau = 480$ ns sowie $N_1 \cdot N_2 = 9.6 \cdot 10^5\,\mathrm{s}^{-2}$ ergibt sich $N_c = 0.9\,\mathrm{s}^{-1}$. Bei einer mittleren Koinzidenzrate von $11\,\mathrm{s}^{-1}$ ist der Anteil zufälliger Koinizdenzen an der Gesamtzahl der Koinzidenzen also etwa 8 %. Dies stimmt mit der aus dem Spektrum gewonnenen Abschätzung unter Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Bestimmung der vom Strahlstrom und damit zeitabhängigen Einzelzählraten gut überein.

2.3 Elektronenvielfachstreuung

Die Rückstoßelektronen in einem (γ,eγ)-Koinzidenzexperiment können in der Probe elastisch oder inelastisch gestreut werden, was zu einer Verfälschung der Richtungsinformation des Elektrons und damit des rekonstruierten Primärimpulses führt. Bei der inelastischen Streuung, die überwiegend durch die Anregung von Plasmonen, d. h. kollektiven Oszillationen der Valenzelektronen [Rae80], erfolgt, muß zusätzlich der Energieverlust der Elektronen berücksichtigt werden. Um den Einfluß der Vielfachstreuung zu minimieren, werden daher als Proben dünnste, freitragende Folien verwendet. Der Einsatz hochenergetischer Synchrotronstrahlung als primäre Photonenquelle gewährleistet außerdem einen möglichst hohen Energieübertrag auf die Rückstoßelektronen und somit eine größere mittlere freie Weglänge λ für die Streuung der Elektronen im Probenmaterial. Dennoch liegt λ für *beide* Streumechanismen in einem typischen Experiment in der Größenordnung der Probendicke d. Beträgt die Dicke d nur einige nm, so ist die Bestimmung der Dichte ρ_V der aufgedampften Schichten problematisch. Im folgenden wird daher statt der Probendicke d die Flächenbelegung $D[\mu g/cm^2] = d \cdot \rho_V$ angegeben, welche durch Wiegen bestimmt wird. Ebenso ist λ unabhängig von der Dichte ρ_V. Es gilt

$$\lambda = \frac{A}{N_A \sigma} \,. \tag{2.7}$$

Dabei ist A das Atomgewicht, N_A die Avogadro-Konstante und σ der totale Wirkungsquerschnitt des betrachteten Streuprozesses. Abbildung 2.15 zeigt die mittlere freie Weglänge λ_{el} für die inkohärente elastische Streuung von Elektronen in Kohlenstoff, Nickel und Kupfer in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E.

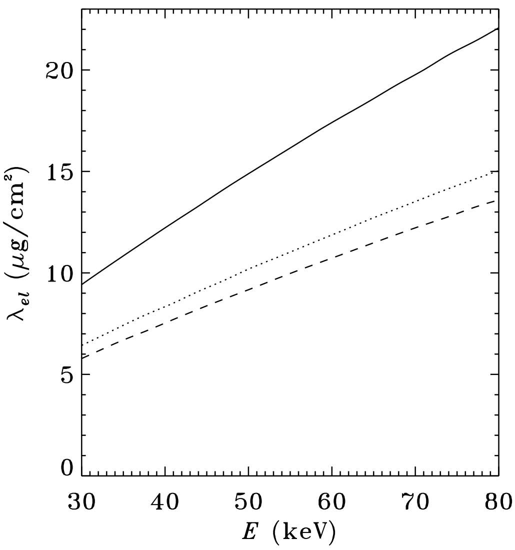


Abbildung 2.15: *Die mittlere freie Weglänge λ_{el} für die inkohärente elastische Streuung von Elektronen in Abhängigkeit von der Elektronenenergie E für Kohlenstoff (durchgezogen; Z = 6), Nickel (punktiert; Z = 28) und Kupfer (gestrichelt; Z = 29). Man erkennt, daß λ_{el} mit ansteigender Kernladungszahl Z abnimmt. Im (γ,eγ)-Experiment sind daher Proben mit niedriger Kernladungszahl zu bevorzugen.*

Plasmonenanregung ist ein Streumechanismus, der sich durch extrem kleine Streuwinkel auszeichnet. Die Größenordnung des Impulsübertrages wird durch den kritischen Streuvektor charakterisiert, der in atomaren Einheiten durch die Relation $q_c = E_{Pl}/(2E)^{1/2}$ mit der Plasmonenenergie E_{Pl} und der Energie des anregenden Elektrons E gegeben ist [CCM$^+$94]. Für die inelastische Streuung von 70 keV-Elektronen in Graphit mit einer Plasmonenenergie von 26 eV [HWF91] erhält man $q_c = 0.01$ a.u., was deutlich kleiner als die Impulsauflösung des Spektrometers ist. Auch der mittlere Energieverlust liegt mehrere Größenordnungen unter der Energieauflösung des Elektronendetektors [PBJS72]. Die mittlere freie Weglänge λ_{Pl} für den inelastischen Streuprozeß ist durch den Zusammenhang

$$\lambda_{Pl} = \frac{2}{\Theta_E \ln\left[1 + (\Theta_c/\Theta_E)^2\right]} \tag{2.8}$$

mit $\Theta_E = E_{Pl}/2E$ und $\Theta_c = (2\Theta_E)^{1/2}$ gegeben. Mit den oben angegebenen Werten erhält man für λ_{Pl} in Graphit einen Wert von 61 nm, so daß der Einfluß der inelastischen

Streuung insgesamt vernachlässigt werden kann. Die inkohärente *elastische* Streuung hat hingegen signifikante Auswirkungen auf die gemessene Impulsverteilung und muß entsprechend berücksichtigt werden. Eine ausführliche Darstellung der verwendeten Vielfachstreukorrektur für die Rückstoßelektronen findet sich bei Th. Tschentscher *et al.* [TSB93, Tsc93].

Messung	Probe	D (μg/cm^2)	Ω_0 (keV)	λ_{el} (μg/cm^2)	P_0 (%)
Sep. 1997	C	4.0	71.6	20.1	90.7
Apr. 1998	Cu	30	71.5	12.4	37.7
	Ni	10		13.8	71.1
	$Cu_{0.75}Ni_{0.25}$	40		12.8	30.5
Jan. 1999	Cu	20	76.3	13.1	51.3
	Ni	20		14.5	54.2
	$Cu_{0.50}Ni_{0.50}$	40		13.8	32.6
Jan. 2000	C	4.0	76.2	21.2	91.1

Tabelle 2.2: *Der Vielfachstreueinfluß bei den durchgeführten* (γ,eγ)*-Messungen. Eingetragen sind das Probenmaterial, die Flächenbelegung D, der mittlere Energieübertrag* Ω_0*, die mittlere freie Weglänge* λ*, der Anteil der ungestreuten Elektronen* P_0 *sowie der Anteil der rückgestreuten Elektronen* P_r*.*

Die Impulsverteilung der Rückstoßelektronen *aufgrund* der elastischen Streuung wird durch die zweidimensionale Streuverteilung $g(\mathbf{p}_\perp)$ beschrieben, die eine Funktion des Transversalimpulses $\mathbf{p}_\perp$, d. h. der Impulskomponenten p_x und p_y senkrecht zum Streuvektor $\mathbf{q}_0$ mit $p_\perp \equiv (p_x^2+p_y^2)^{1/2}$, ist. Die Impulsverteilung der elastisch gestreuten Rückstoßelektronen beim Verlassen der Probe ergibt sich dann durch zweidimensionale Überfaltung der Streuverteilung $g(\mathbf{p}_\perp)$ mit der ursprünglichen Impulsverteilung $\rho(\mathbf{p}_\perp, p_\parallel)$ in der (p_x, p_y)-Ebene. Dabei nutzt man vereinfachend aus, daß die Oberflächennormale der Proben im Experiment parallel zum Streuvektor und somit zur Impulskomponente $p_\parallel \equiv p_z$ orientiert ist. Um den Anteil P_0 ungestreuter Elektronen zu berücksichtigen, deren Impulsverteilung unverändert bleibt, werden beide Verteilungen entsprechend ihrer Anteile gewichtet und addiert. Man erhält schließlich folgenden Ausdruck für die erwartete Impulsverteilung [TSB93]:

$$\rho^{\mathrm{ms}}(\mathbf{p}_\perp, p_\parallel) = P_0\,\rho(\mathbf{p}_\perp, p_\parallel) + (1-P_0-P_r)\int \mathrm{d}^2\mathbf{p}'_\perp\ \rho(\mathbf{p}_\perp-\mathbf{p}'_\perp, p_\parallel)\, g(\mathbf{p}'_\perp). \qquad (2.9)$$

Im Gewichtungsfaktor des zweiten Terms erscheint dabei ein zusätzlicher Parameter P_r, der den Anteil der rückgestreuten Elektronen einbezieht. Dieser ist für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten dünnen Folien in guter Näherung gleich null. Um die Normierung der Impulsdichte $\rho(\mathbf{p}_\perp, p_\parallel)$ durch die Faltung nicht zu verändern, wird die Streuverteilung $g(\mathbf{p}_\perp)$ auf eins normiert:

$$\int \mathrm{d}^2\mathbf{p}'_\perp\ g(\mathbf{p}_\perp) = 1\ . \qquad (2.10)$$

Die Streuverteilung $g(\mathbf{p}_\perp)$, die mittlere freie Weglänge λ_{el} sowie die Parameter P_0 und P_r erhält man aus einer Monte-Carlo-Simulation mit dem Programm MC-SAL.FOR, das auf einer Methode von Salvat *et al.* beruht [SP84, SMMP86, SMMP87, Sal91]. Es werden 10^7 Elektronenbahnen mit $p_\perp = 0$ im Anfangszustand berechnet. In Tabelle 2.2 sind die Parameter für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen zusammengetragen. Der Anteil der ungestreuten Elektronen unter den *nachgewiesenen* Elektronen ist wegen der endlichen Ausdehnung des Elektronendetektors bei einer breiten Streuverteilung gegenüber P_0 deutlich erhöht [Met99].

2.4 Auflösung und Granularität

Im folgenden Abschnitt wird die experimentelle Auflösung des (γ,eγ)-Experiments diskutiert, die beim Vergleich theoretischer Impulsdichten mit der experimentell bestimmten Verteilung berücksichtigt werden muß. Dazu werden zunächst die Ergebnisse einer Monte-Carlo-Simulation zur Berechnung der Impulsauflösung für die aktuelle Konfiguration des Spektrometers vorgestellt. Anschließend erfolgt eine analytische Fehlerbetrachtung nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung, die es ermöglicht den Einfluß der verschiedenen experimentellen Parameter auf die Impulsauflösung zu untersuchen. Ausgehend von dieser Analyse wird schließlich mit der *Granularität* eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung des Spektrometers eingeführt.

Die auflösungsbestimmenden Größen eines (γ,eγ)-Koinzidenzexperiments sind

- die Energiebreite des Primärstrahls,
- die Energieauflösung des Photonendetektors,
- das Raumwinkelelement eines Photonendetektorpixels,
- das Raumwinkelelement eines Elektronendetektorpixels und
- die Ausdehnung des Strahlflecks auf der Probe.

Die Divergenz des Primärstrahls kann dagegen vernachlässigt werden (vgl. Abschnitt 2.1.1).

2.4.1 Das Auflösungselement aus einer Monte-Carlo-Simulation

Abbildung 2.16 zeigt das mit einer Monte-Carlo-Simulation berechnete dreidimensionale Auflösungselement $R(p_x, p_y, p_z)$ für eine (γ,eγ)-Messung im Januar 2000. Das verwendete Simulationsprogramm wurde ursprünglich von F. Kurp entwickelt [Kur97]. Die experimentellen Parameter, die in die Berechnung eingehen, sind die Primärenergie $\omega = 187.4\,\mathrm{keV}$, die Energiebreite $\sigma_\omega = 304\,\mathrm{eV}$, der Streuwinkel $\theta = 150.3°$, die Energieauflösung des Photonendetektors $\sigma_{\omega'} = 286\,\mathrm{eV}$, die aktive Fläche der Photonendetektorpixel von $12 \times 12\,\mathrm{mm}^2$, der Abstand des Photonendetektors von der Probe $d_\gamma = 1560\,\mathrm{mm}$, die aktive Fläche der Elektronendetektorpixel von $10 \times 10\,\mathrm{mm}^2$, der Abstand des Elektronendetektors von der Probe $d_\mathrm{e} = 1990\,\mathrm{mm}$ und der Strahlfleck auf der Probe von $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$. Es wurden $5 \cdot 10^6$ Streuereignisse simuliert. Das Auflösungselement hat in

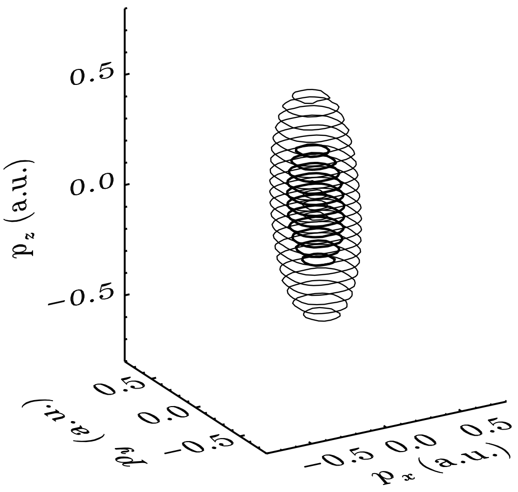


Abbildung 2.16: *Das dreidimensionale Auflösungselement $R(p_x, p_y, p_z)$ bei der $(\gamma$,e$\gamma)$-Messung im Januar 2000. Starke Konturlinien bilden die 50 %-Niveaufläche bezogen auf den Maximalwert der Verteilung ab. Feine Linien markieren die Flächen für 10 % und 90 %.*

guter Näherung die Form eines Ellipsoids, dessen lange Hauptachse in der p_x-p_z-Ebene um den Koordinatendrehwinkel δ nach Gleichung (1.31) gegen die p_z-Achse gekippt ist. Abbildung 2.17 zeigt zweidimensionale Schnitte durch das Auflösungselement, die diesen Sachverhalt verdeutlichen. Um die Kovarianzmatrix S zu erhalten, wird an das Auf-

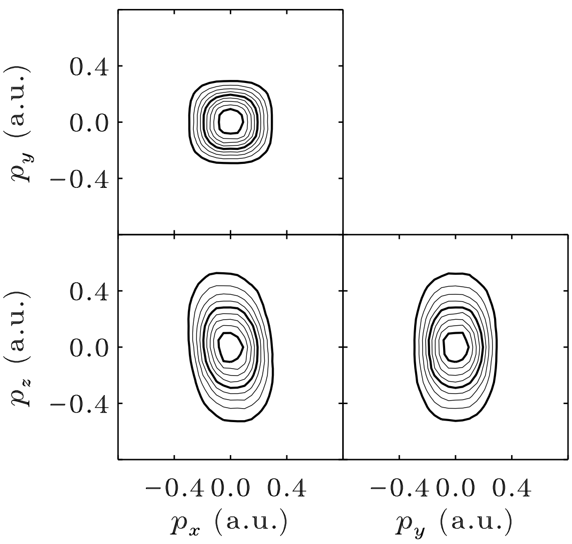


Abbildung 2.17: *Schnitte durch das dreidimensionale Auflösungselement $R(p_x, p_y, p_z)$ bei einer Messung im Januar 2000. Die Isodensiten haben einen Abstand von 10 % bezogen auf den Maximalwert der dreidimensionalen Verteilung. Die in Abbildung 2.16 gezeigten Niveauflächen bei 10 %, 50 % und 90 % sind durch stärkere Linien hervorgehoben. Die nicht dargestellte Impulskomponente ist jeweils gleich null.*

lösungselement $R(p_1, p_2, p_3)$ mit $p_{1,2,3} = p_{x,y,z}$ eine normierte dreidimensionale Gaußfunktion angepaßt:

$$\begin{aligned} R &\simeq R_0 \exp\left(-\frac{1}{2}(\mathbf{p}-\hat{\mathbf{p}})^\mathsf{T}\,\mathsf{H}\,(\mathbf{p}-\hat{\mathbf{p}})\right) \\ &= R_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_{i,j} H_{ij}\,(p_i-\hat{p}_i)\,(p_j-\hat{p}_j)\right) \end{aligned} \tag{2.11}$$

mit

$$R_0 = \frac{\sqrt{\det \mathsf{H}}}{(2\pi)^{3/2}} \tag{2.12}$$

und $H_{ij} = H_{ji}$. Für die Mittelwerte der Gaußfunktion gilt $\hat{\mathbf{p}} = 0$. Die Kovarianzmatrix S ergibt sich aus der Hesse-Matrix H durch Inversion:

$$\mathsf{S} = \mathsf{H}^{-1}\,. \tag{2.13}$$

Eine Anpassung der Funktion R nach Gleichung (2.11) an den Auflösungsellipsoid aus Abbildung 2.16 liefert die Kovarianzmatrix

$$\mathsf{S} = \begin{pmatrix} 0.0182 & 0 & -4.6\cdot 10^{-3} \\ 0 & 0.0174 & 0 \\ -4.6\cdot 10^{-3} & 0 & 0.0596 \end{pmatrix} (\text{a.u.})^2\,. \tag{2.14}$$

Aus den Diagonalelementen der Kovarianzmatrix ergeben sich mit $S_{ij} = \sigma_{ij}^2$ die Standardabweichungen $\sigma_{11} = 0.135$ a.u., $\sigma_{22} = 0.132$ a.u. und $\sigma_{33} = 0.244$ a.u. sowie eine schwache Antikorrelation durch die nichtdiagonalen Elemente $\sigma_{13}^2 = \sigma_{31}^2 = -4.6\cdot 10^{-3}\,(\text{a.u.})^2$. In der p_x- und p_y-Komponente erreicht das (γ,eγ)-Experiment damit fast die Impulsauflösung moderner Comptonspektrometer von 0.1 a.u. [SBH+00]. Um theoretische Impulsdichten mit der experimentell bestimmten Impulsdichte vergleichen zu können, werden diese mit der entsprechend angepaßten Auflösungsfunktion $R(p_x, p_y, p_z)$ gefaltet.

2.4.2 Analytische Betrachtung der Impulsauflösung

Im folgenden wird das Ergebnis einer *analytischen* Berechnung der Impulsauflösung $\sigma_{\mathbf{p}}$ unter Anwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung vorgestellt. Da die experimentellen Größen q_i, die in die Berechnung eingehen, als unabhängig angenommen werden und Korrelationseffekte somit unberücksichtigt bleiben, weichen die analytischen Ergebnisse insbesondere in der p_x- und p_y-Komponente deutlich von den Ergebnissen der Monte-Carlo-Simulation ab [Sat97, Kur97]. Eine analytische Betrachtung ist dennoch nützlich, um den Einfluß der experimentellen Parameter auf die Auflösung nach Impulskomponenten getrennt zu untersuchen und Optimierungsmöglichkeiten zu erörtern. Das Gesetz der Fehlerfortpflanzung lautet

$$\sigma_{p_{x,y,z}}^2 = \sum_i \left(\frac{\partial p_{x,y,z}}{\partial q_i}\right)^2 \sigma_{q_i}^2\,. \tag{2.15}$$

Die experimentellen Fehler, die in die Berechnung einbezogen werden, sind die Winkelauflösungen der Detektoren, also $\sigma_{\alpha_\parallel}$ und $\sigma_{\alpha_\perp}$ bzw. $\sigma_{\beta_\parallel}$ und $\sigma_{\beta_\perp}$, die Energieauflösung des Photonendetektors $\sigma_{\omega'}$ sowie die Energiebreite des Primärstrahls σ_ω. Der Strahlfleck erscheint aus Sicht der Detektoren wie ein divergenter Strahl. Er wird daher vor der Berechnung der Fehlerfortpflanzung nach Gleichung (2.15) in die Winkelauflösungen $\sigma_{\alpha_\parallel}$, $\sigma_{\alpha_\perp}$ und $\sigma_{\beta_\parallel}$, $\sigma_{\beta_\perp}$ des Photonen- bzw. Elektronendetektors hineingefaltet

q_i	σ_{p_x} (a.u.)	σ_{p_y} (a.u.)	σ_{p_z} (a.u.)
$\alpha_{\parallel}$	0.10	0	0.03
$\alpha_{\perp}$	0	0.10	0
$\beta_{\parallel}$	0.18	0	0
$\beta_{\perp}$	0	0.18	0
ω	0.02	0	0.09
ω'	0.03	0	0.23
p	**0.21**	**0.20**	**0.25**

Tabelle 2.3: *Die Impulsauflösung aus einer analytischen Fehlerbetrachtung unter Anwendung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung für die* $(\gamma,e\gamma)$*-Messung im Januar 2000. Dargestellt sind die Standardabweichungen der drei Impulskomponenten* $p_{x,y,z}$ *aufgrund des Fehlers in der Größe* q_i*. Quadratisch addiert ergeben diese nach Gleichung* (2.15) *das Quadrat der Impulsauflösung* $\sigma_{p_{x,y,z}}$ *(letzte Zeile).*

[Sat97]. Die Ergebnisse der analytischen Fehlerbetrachtung mit den Parametern aus der oben diskutierten Messung im Januar 2000 sind in Tabelle 2.3 wiedergegeben.

Während das Resultat für σ_{p_z} sehr gut mit der Monte-Carlo-Berechnung übereinstimmt, weicht das Ergebnis für die transversalen Komponenten σ_{p_x} und σ_{p_y} erheblich davon ab. Die Anisotropie des Auflösungselements längs bzw. senkrecht zur p_z-Richtung, die bereits in Abbildung 2.16 beobachtet wurde, bleibt jedoch erhalten. Die bestimmenden Parameter für die Impulsauflösung in p_z-Richtung sind die Energiebreite des monochromatischen Primärstrahls und die Energieauflösung des Photonendetektors. Um einen hohen primären Photonenfluß zu erreichen, ohne die Impulsauflösung signifikant zu beeinflussen, sollten beide Parameter in der gleichen Größenordnung liegen (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Energieauflösung des Photonendetektors ist maßgeblich durch das Funktionsprinzip der verwendeten hochreinen Germaniumdioden festgelegt, so daß es mit diesem Detektortyp bis auf weiteres nicht möglich sein wird, die Auflösung in der p_z-Richtung den transversalen Komponenten p_x und p_y anzugleichen.

Die Impulsauflösung in p_x- und p_y-Richtung wird durch die Akzeptanzwinkel der Detektorpixel parallel bzw. senkrecht zur Streuebene bestimmt. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Auflösung in diesen Komponenten ist eine Verkleinerung der Nachweisfläche pro Detektorpixel. Dies führt bei gleicher Pixelzahl allerdings zu einer entsprechenden Verringerung der koinzidenten Zählrate, so daß stets ein Kompromiß zwischen diesen Größen gefunden werden muß. Ferner ist zu beachten, daß die Ausdehnung des Strahlflecks auf der Probe nicht größer als die Nachweisfläche eines Pixels werden darf. Beschränkt man die Optimierung zudem auf nur einen Detektorzweig, ist die potentielle Steigerung der Impulsauflösung durch den Fehlerbeitrag des anderen Zweigs begrenzt.

Eine andere Möglichkeit zur Verbesserung der Auflösung in den transversalen Impulskomponenten stellt das Hinausschieben der Detektoren dar. Diese Maßnahme hat den Vorteil, daß dabei simultan der scheinbare Öffnungswinkel des Strahlflecks reduziert wird. Neben der koinzidenten Zählrate nimmt in diesem Fall jedoch auch die Winkeldifferenz zwischen den Detektorpixeln und somit der Abstand zweier Meßpunkte, der als Granularität bezeichnet wird, in p_x- und p_y-Richtung ab (siehe Gleichungen (1.30a) und (1.30b)).

2.4.3 Die Granularität

Die Granularität ist ein Maß für die Feinheit des dreidimensionalen Rasters, mit dem die Impulsdichte gemessen wird. Für die ortsauflösenden Detektoren ist sie definiert als Betrag der Änderung des primären Elektronenimpulses, der sich bei festgehaltener Streugeometrie durch den Übergang von einem Detektorpixel zum nächsten Nachbarpixel ergibt. Die Granularität im Photonenzweig ist demnach

$$g_\gamma \equiv \frac{\omega_0'}{c}\frac{a_\gamma}{d_\gamma} \,. \tag{2.16}$$

Dabei beschreibt ω_0'/c den Betrag des Impulsvektors $\mathbf{k}_0'$, a_γ ist die Kantenlänge des quadratischen Rasters der Germaniumdioden und d_γ der Abstand der Detektormatrix von der Probe. Im Elektronenzweig ergibt sich die Granularität g_e entsprechend aus dem Winkel, unter dem zwei benachbarte PIN-Dioden mit dem Abstand a_e aus der Distanz der Probe d_e erscheinen, multipliziert mit dem Betrag des Streuvektors q_0:

$$g_\mathrm{e} \equiv q_0\frac{a_\mathrm{e}}{d_\mathrm{e}} \,. \tag{2.17}$$

Für die Messung im Januar 2000 erhält man die Werte $g_\gamma = 0.27$ a.u. und $g_\mathrm{e} = 0.51$ a.u. Die Granularität im Elektronenzweig ist also ungefähr doppelt so groß wie im Photonenzweig. Abbildung 2.18 zeigt die Granularitäten der beiden Detektoren als Funktion des Abstands von der Probe. Die Granularität kann auch genutzt werden, um das maximal überdeckte Impulsintervall in p_x- und p_y-Richtung anzugeben. Es folgt aus der Summe der Granularitäten g_γ und g_e multipliziert mit der Zahl der Pixel in der jeweiligen Detektorrichtung. Mit den obigen Werten erhält man für das Intervall in der p_x-Komponente $[-2.8, 2.8]$ a.u. und in der p_y-Komponente $[-1.8, 1.8]$ a.u.

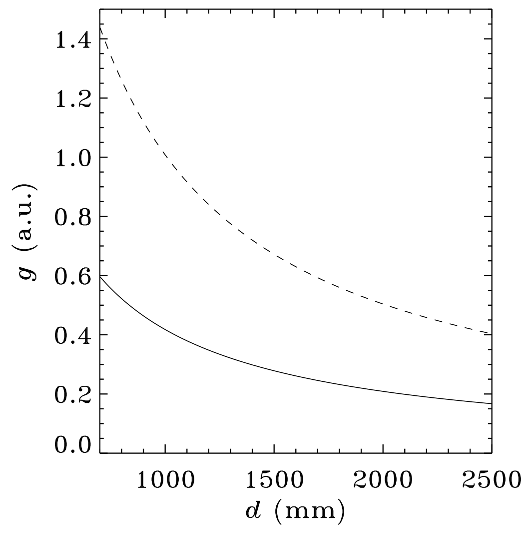


Abbildung 2.18: *Die Granularitäten der ortauflösenden Detektoren g_γ (durchgezogen) und g_e (gestrichelt) als Funktion des Abstands von der Probe d_γ bzw. d_e. Es wurden die Parameter der (γ,eγ)-Messung im Januar 2000 verwendet.*

In Entsprechung zu den Granularitäten der ortauflösenden Detektoren wird auch die Granularität $g_{\omega'}$ des Analog-Digital-Umwandlers (ADC) definiert. Sei $\Delta\omega'$ die Breite eines

Bits, also der Abstand zweier Kanäle, im ADC, dann ergibt sich aus den Transformationsgleichungen (1.30a) und (1.30c) mit Gleichung (1.31)

$$g_{\omega'} \equiv \left[1+\frac{1}{\tan^2\delta}\right]^{\frac{1}{2}} \frac{\sin(\theta+\phi_0)}{c}\Delta\omega' \,. \tag{2.18}$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen gilt $\Delta\omega' \simeq 60\,\mathrm{eV}$. Der Kanalabstand im ADC ist also deutlich kleiner als die Energieauflösung des Photonendetektors. Für die Granularität erhält man $g_{\omega'} = 0.048\,\mathrm{a.u.}$

3 Anisotropien in der Impulsdichte von Graphit

Graphit bietet aufgrund seiner besonderen Materialeigenschaften ein breites Spektrum von industriellen Anwendungsmöglichkeiten. Es ist zudem *der* Prototyp eines schichtartigen Kristalls, charakterisiert durch starke kovalente Bindungen in den hexagonalen Ebenen und deutlich schwächere interplanare Bindungen, die meist als van-der-Waals-Kräfte beschrieben werden. Wegen dieser ausgeprägt anisotropen Struktur dient Graphit oft als Modellsubstanz für einen zweidimensionalen Festkörper. In den letzten zwei Jahrzehnten hat die Forschung an Graphit vor allem durch das Interesse an den physikalisch und technologisch bedeutsamen Graphit-Einlagerungsverbindungen (*graphite intercalation compounds*; GIC) [CU84], in denen Atome oder Moleküle in den Raum zwischen den schwach gebundenen graphitischen Ebenen eingebracht werden, einen neuen Aufschwung genommen. Es existiert daher eine Vielzahl sowohl theoretischer als auch experimenteller Studien der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von Graphit [Kel81, Boe97].

Die Energiedispersion der Bänder wurde unter anderem mit winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) [TTS85, STSH95, NNM$^+$96] für die besetzten Valenzzustände und mit winkelaufgelöster inverser Photoemissionsspektroskopie (ARIPES) [CCS88, CAL88, MTO$^+$88] für die unbesetzten Zustände im Leitungsband untersucht. Studien der elektronischen Bandstruktur wurden außerdem mit Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS) [KMP78, KLG$^+$95] und inelastischer Röntgenstreuung (IXSS) [SBN$^+$88] sowie mit einer Vielzahl weiterer Methoden betrieben. Dagegen gibt es nur wenige Untersuchungen der unmittelbar von den Wellenfunktionen abgeleiteten Größen im Orts- oder Impulsraum. Außer mit (γ,eγ)-Spektroskopie [KTSS$^+$96, MTS$^+$99b] wurden Messungen der Impulsdichte in Graphitmodifikationen unter anderem mit 2D-ACAR [LvSHB87, KTS$^+$90] und energieaufgelöst mit (e,2e)-Spektroskopie [VSC$^+$94, VKW$^+$98] durchgeführt. Anisotropien in der Impulsdichte von HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*) wurden zudem unter anderem von Tyk *et al.* [TFGM85] und Manninen *et al.* [MHS93] mit konventioneller Comptonspektroskopie bestimmt.

In diesem Kapitel werden die dreidimensionalen Elektronenimpulsdichten, die mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Aufbau an zwei polykristallinen Graphitproben mit unterschiedlicher Textur gemessen wurden, mit verschiedenen DFT-Rechnungen der (Valenz-) Impulsdichte in der lokalen Dichtenäherung verglichen. Dabei wird auch der Korrelationskorrekturterm nach Lam und Platzman berücksichtigt (vgl. Abschnitt 1.1.4). Einen

Schwerpunkt des Kapitels bildet der quantitative Vergleich der Differenz der beiden experimentellen Impulsverteilungen mit den theoretisch erwarteten Anisotropien. Zum Abschluß des Kapitels werden die Resultate von (e,2e)-Messungen an identischen Proben mit dem neuen, symmetrisch aufgebauten Spektrometer an der Australian National University vorgestellt.

3.1 Die physikalischen Eigenschaften von Graphit

Graphitische Proben eignen sich aus zwei Gründen in besonderer Weise für Untersuchungen mit (γ,eγ)-Spektroskopie: Zum einen besitzt Kohlenstoff eine kleine Kernladungszahl $Z = 6$, so daß die mittlere freie Weglänge für die elastische Streuung der Rückstoßelektronen vergleichsweise groß ist; außerdem wird die Comptonstreuung zum dominierenden Wechselwirkungsprozeß für Photonen in der Probe gegenüber Photoeffekt und Rayleighstreuung, wodurch zu hohe Einzelzählraten in den Detektoren aufgrund dieser unerwünschten Prozesse vermieden werden. Zum anderen existieren Verfahren, um extrem dünne, freitragende Kohlenstoffolien zu präparieren, die eine graphitische Struktur aufweisen (siehe Abschnitt 3.2). Beide Eigenschaften zusammen führen dazu, daß der Einfluß der Vielfachstreuung der Rückstoßelektronen nahezu vernachlässigbar ist. Kohlenstoffolien bieten sich ferner als Trägerfolien für Probensysteme an, die nicht freitragend hergestellt werden können (siehe Kapitel 4).

3.1.1 Kohlenstoffspezifische Eigenschaften

Atomarer Kohlenstoff hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration ($1s^2\,2s^2\,2p^2$). Die beiden ($1s^2$)-Elektronen sind die Rumpfelektronen, die übrigen vier die Valenzelektronen. Die ($2s^2$)-Elektronen werden durch die sphärisch symmetrische Wellenfunktion $\psi_{2s}(\mathbf{r})$ und die ($2p^2$)-Elektronen durch die drei Wellenfunktionen $\psi_{2p}^{x,y,z}(\mathbf{r})$ beschrieben.

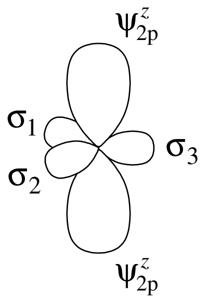


Abbildung 3.1: *Die Valenzorbitale eines* sp^2*-hybridisierten Kohlenstoffatoms (nach [CMGV91]). Die drei hybridisierten* σ*-Orbitale sind für die starken kovalenten Bindungen in den graphitischen Ebenen verantwortlich. Die nichthybridisierte Wellenfunktion* ψ_{2p}^z *wird auch als* π*-Orbital bezeichnet.*

Natürlicher fester Kohlenstoff tritt in drei allotropen Formen auf: Graphit, Diamant und amorpher Kohlenstoff (a-C). Letzterer kann je nach Entstehungsprozeß diamantartige bis graphitartige Eigenschaften besitzen [Rob91]. In jüngster Zeit wurden weitere Erscheinungsformen des Kohlenstoffs entdeckt, wobei insbesondere die Klasse der Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen, d. h. großer, hochsymmetrischer Moleküle mit graphitartigen Bindungen, zu nennen ist [DDE93]. Für die Ausbildung der Diamantstruktur

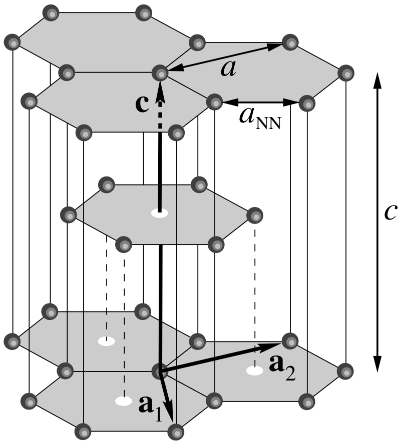


Abbildung 3.2: *Die Kristallstruktur von hexagonalem Graphit (Bernalstruktur). Die Gittervektoren* $\mathbf{a}_1$*,* $\mathbf{a}_2$ *und* **c** *spannen die dreidimensionale Einheitszelle des Gitters auf. Es gilt* $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$*. Die Einheitszelle enthält vier Kohlenstoffatome: jeweils zwei Atome pro (0 0 2)-Ebene (Basalebene) und zwei Ebenen pro Zelle. Ihre Abmessungen bei* 0 K *betragen* $a = 2.4589$ Å *und* $c = 6.674$ Å*, der Abstand der nächsten Nachbaratome ergibt sich damit zu* $a_{\mathrm{NN}} = 1.420$ Å.

ist die sogenannte sp^3-Hybridisierung verantwortlich. Durch die Kombination der Valenzwellenfunktionen ψ_{2s} und $\psi_{2p}^{x,y,z}$ zu sp^3-Hybridorbitalen bilden sich vier gleichwertige Bindungen unter einem Winkel von 109.5° aus, so daß jedes Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraeders sitzt. Im Gegensatz dazu kombinieren in Graphit die Wellenfunktionen ψ_{2s}, ψ_{2p}^{x} und ψ_{2p}^{y} zu drei sogenannten σ-Orbitalen, die für die starken kovalenten Bindungen und die hexagonale Struktur in den graphitischen Ebenen verantwortlich sind. Man spricht dann von sp^2-Hybridisierung. Die nichthybridisierte Wellenfunktion ψ_{2p}^{z} wird auch als π-Orbital bezeichnet. Dieses steht senkrecht auf den σ-Bindungen und führt zu der sehr viel schwächeren van-der-Waals-artigen* Wechselwirkung zwischen den Elektronen in benachbarten Basalebenen mit einer Bindungsenergie von 25 meV/Atom. Die schwache Wechselwirkung zwischen den graphitischen Ebenen im dreidimensionalen Kristall ist unter anderem für den halbmetallischen Charakter von Graphit verantwortlich [CMG92]. In Abbildung 3.1 sind die Valenzorbitale eines sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatoms in Graphit dargestellt. Die resultierende Bandstruktur besteht in der Reihenfolge ansteigender Energie aus den bindenden σ- und π-Zuständen, die das Valenzband bilden, sowie den antibindenden π^*- und σ^*-Zuständen im Leitungsband [CGM91].

3.1.2 Die kristallographische Struktur

Die am häufigsten beschriebene räumliche Struktur des Graphitkristalls ist die sogenannte Bernalstruktur [Ber24], die in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Diese besteht aus Schichten von hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, die alternierend derart versetzt sind, daß die eine Hälfte der Kohlenstoffatome (Typ A) in den benachbarten Ebenen jeweils direkt übereinander liegt, während die andere Hälfte (Typ B) sich in einer Position über dem Zentrum eines Hexagons in der benachbarten Ebene befindet. Man erhält also eine AB AB-Schichtung der Basalebenen. Die Gittervektoren $\mathbf{a}_1$ und $\mathbf{a}_2$, für die die Beziehung $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ gilt, liegen unter einem Winkel von 120° in der Basalebene, **c** steht senkrecht dazu. Zusammen spannen sie die Einheitszelle auf, in der sich vier Kohlenstoffatome befinden, jeweils zwei der Typen A und B. Bei 0 K erhält man für die Gitterkonstanten die

*Charlier *et al.* [CGM94a] beschreiben einen zusätzlichen Beitrag zu den bindenden Kräften zwischen den Ebenen durch Delokalisierung der Elektronen in der interplanaren Region.

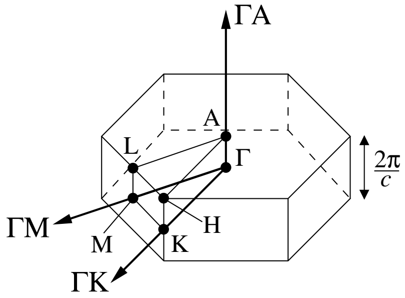
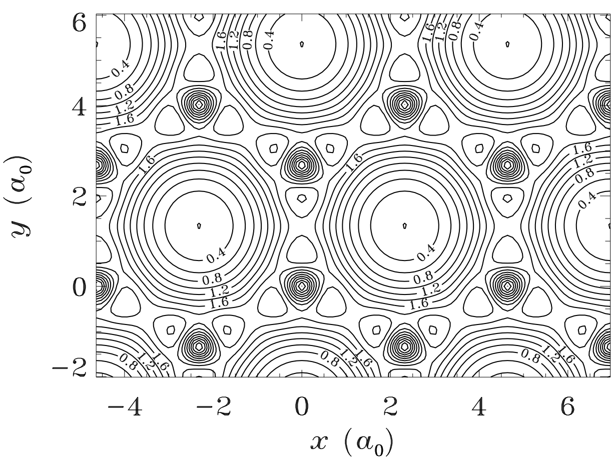
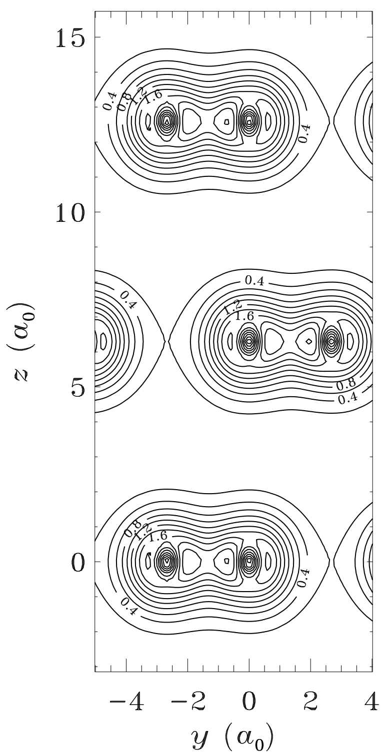


Abbildung 3.3: *Die erste Brillouinzone von hexagonalem Graphit (nach [TR82]). Die Bezeichnung der Hauptsymmetriepunkte entspricht der üblichen Boukkaert-Smoluchowski-Wigner-Notation [BSW36]. Hervorgehoben sind die kristallographisch ausgezeichneten Richtungen* ΓA, ΓK *und* ΓM.

Werte $a = 2.4589$ Å und $c = 6.674$ Å [CGM91]. Damit berechnet sich die Distanz zwischen den graphitischen Ebenen zu 3.337 Å, und der Abstand der nächsten Nachbaratome beträgt 1.420 Å. Hexagonaler Graphit weist somit ein extrem großes c/a-Verhältnis auf ($c/a = 2.7142$). Die starke Anisotropie findet sich auch im reziproken Gitter wieder; die Brillouinzone ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben.



(a) *Basalebene*



(b) *Ebene senkrecht zur Basalebene*

Abbildung 3.4: *Die Valenzladungsdichte* $n_{\mathrm{val}}(\mathbf{r})$ *von hexagonalem Graphit* (a) *in der Basalebene und* (b) *in einer Ebene senkrecht dazu nach einer empirischen Modellrechnung von Chen* et al. *[CTS77]. Der Abstand der Isodensiten beträgt* $0.2\,e\text{Å}^{-3}$. *Man erkennt die hexagonale Anordnung der Kohlenstoffatome in der Basalebene. Das Maximum der Ladungsdichte wird in der Mitte der kovalenten Bindungen zwischen den Atomen erreicht. Da der Beitrag der* $(1\mathrm{s}^2)$*-Elektronen nicht berücksichtigt wird, fällt die Valenzladungsdichte zu den Atompositionen hin ab. Die innerste Konturlinie entspricht einer Ladungsdichte von* $0.4\,e\text{Å}^{-3}$.

Abbildung 3.4 zeigt die Valenzladungsdichte, welche sich aus der Graphitstruktur ergibt, nach einer empirischen Modellrechnung von Chen *et al.* [CTS77], die auf Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten an einem natürlichen Graphiteinkristall beruht. Man erkennt die hexagonale Struktur der Kohlenstoffatome mit den starken kovalenten Bindungen in der Basalebene sowie die charakteristische AB AB-Schichtung der einzelnen Ebenen in Richtung der c-Achse.

3.1.3 Graphitmodifikationen

Zusätzlich zur Bernalstruktur gibt es noch weitere Modifikationen von kristallinem Graphit, die sich durch das Stapelverhalten der Basalebenen unterscheiden [CMGV91]. Die möglichen Konfigurationen sind in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Natürlicher kristalliner Graphit ist eine Mischform aus (b) der Bernalstruktur (80 %) und (c) rhomboedrischem Graphit (14 %), welcher eine ABC ABC-Schichtung der graphitischen Ebenen aufweist [CMG92]. Die Konfiguration in Abbildung 3.5(a), d. h. einfacher hexagonaler Graphit mit A A A-Schichtung der Ebenen, wurde in reinem Graphit bisher nicht beobachtet.† Sie tritt jedoch in bestimmten Graphit-Einlagerungsverbindungen und prägraphitischen Formen auf.

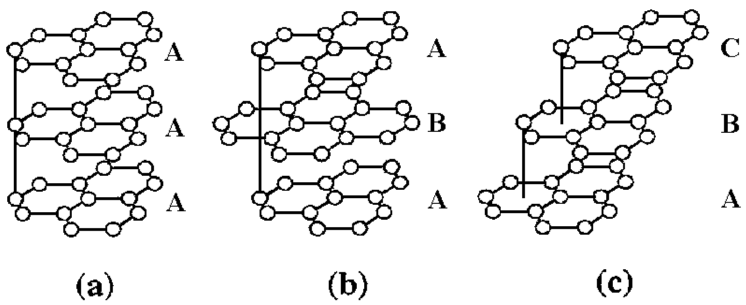


Abbildung 3.5: *Die Modifikationen von kristallinem Graphit unterschieden nach dem Stapelverhalten der graphitischen Ebenen (aus [CMGV91]):* (a) *A A A A A A, einfacher hexagonaler Graphit;* (b) *AB AB AB, hexagonaler Graphit (Bernalstruktur; vgl. Abbildung 3.2);* (c) *ABC ABC, rhomboedrischer Graphit. Die hypothetische Konfiguration* (a) *wurde in reinem Graphit bisher nicht beobachtet.*

Neben den drei in Abbildung 3.5 gezeigten kristallinen Modifikationen existiert eine vierte allotrope Graphitstruktur, die als *turbostratischer* Graphit bezeichnet wird [CML92]. Strenggenommen handelt es sich hierbei um eine prägraphitische Form des Kohlenstoffs, in der die parallel angeordneten monoatomaren Schichten keine Periodizität entlang der c-Achse aufweisen. Die graphitischen Ebenen sind stattdessen willkürlich gegeneinander verschoben und gedreht.

Die elektronische Struktur ist für alle vier gezeigten Graphitmodifikationen mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie E_F, die vor allem für Transporteigenschaften und niederenergetische Anregungen bestimmend ist, weitgehend identisch

†Charlier *et al.* [CGM94a] erklären dies mit der Delokalisierung der Elektronen in der interplanaren Region, die für die AB AB-Schichtung energetisch um 9.7 meV/Atom günstiger ist.

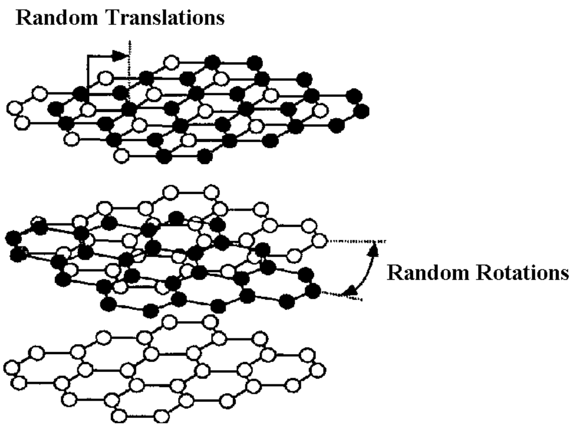


Abbildung 3.6: *Das Stapelverhalten von turbostratischem Graphit (aus [CML92]). Die graphitischen Ebenen sind willkürlich gegeneinander verschoben und gedreht.*

[CMGV91, CML92, CGM94b]. Es ist zudem bekannt, daß bereits Bandstrukturrechnungen für eine einzelne zweidimensionale Graphitschicht, sogenanntes *Graphen*, die elektronische Struktur von Graphit in guter Näherung reproduzieren [PE70, NNU76, Zun78].

3.2 Herstellung und Charakterisierung der Proben

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, ist im (γ,eγ)-Experiment zur Unterdrückung der Vielfachstreuung, die die Richtungsinformation der Rückstoßelektronen verfälscht, die Verwendung möglichst dünner, freitragender Proben erforderlich. Die Präparation von einkristallinen Graphitfolien oder auch HOPG-Filmen (siehe Abschnitt 3.4.2) mit einer Dicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge λ_{el} und einem dem Strahlfleck angepaßten Durchmesser von einigen mm ist bisher nicht möglich. Entsprechende *polykristalline* Kohlenstoffolien, die zudem mit unterschiedlicher Textur freitragend hergestellt werden können, finden jedoch in großer Zahl in Experimenten mit Schwerionen als sogenannte *Stripper*folien zum Abstreifen von Elektronen Verwendung [MKDFK95]. Die im (γ,eγ)-Experiment verwendeten Proben wurden vom Targetlabor der Technischen Universität München am Tandembeschleuniger in Garching zur Verfügung gestellt. Die Folien wurden in zwei Herstellungsverfahren gefertigt, die zu einer unterschiedlichen Orientierungsverteilung der Kristallite in der Probe führen.

3.2.1 Thermische Verdampfung und Kondensation

Beim Verfahren der Thermischen Verdampfung und Kondensation (*thermal evaporation-condensation*; ec) wird ein Stück spektroskopisch reinen Graphits unter Hochvakuumbedingungen ($< 2 \cdot 10^{-5}$ Pa) durch den Beschuß mit Elektronen im Energieintervall zwischen 5 und 10 keV auf etwa 3200 K erhitzt [DMK91]. Bei dieser moderaten Temperatur sind die durch den Verdampfungsprozeß freiwerdenden Partikel keine einzelnen Atome, sondern Kohlenstoffcluster unterschiedlicher Größe, meist Fragmente der (0 0 2)-Ebene des Graphitkristalls. Das Massenspektrum besteht aus 4 % C_2, 57 % C_3, 6 % C_4 und 10 % C_5 [DBMI59]. Die Cluster kondensieren schließlich auf einem mit der wasserlöslichen Substanz Betaïn ($C_5H_{11}NO_2 \cdot H_2O$) beschichteten Glasträger. Da ihre thermische Energie beim Verlassen der Graphitoberfläche bei etwa 0.3 eV liegt, gelingt es ihnen beim Auftreffen auf das Substrat nicht, bereits bestehende Molekülbindungen aufzubrechen. Die potentielle Energie erreicht ihr Minimum, wenn sich die Ebenenfragmente parallel zur Oberfläche des Substrats ausrichten, was zu der beobachteten Anisotropie der ec-Folien führt (siehe Abschnitt 3.2.3). Als Probenträger wird ein Rahmen aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von etwa 10 mm eingesetzt. Zum Aufbringen des Kohlenstofffilms, wird das Substratglas vorsichtig in destilliertes Wasser getaucht. Dabei löst sich der Film vom Substrat und kann mit dem Rahmen aufgenommen werden, auf dem er adhäsiv haftet.

Da die niedrige Temperatur beim Kondensationsprozeß eine Vielzahl von Gitterdefekten zur Folge hat, beträgt die mittlere Ausdehnung L_a der Kristallite in der Basalebene in einer unbehandelten ec-Folie nur etwa 1 nm.[‡] Die Folien werden daher zur Graphitisierung einer Temperaturbehandlung mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (*laser annealing*) unterzogen. Die verwendete Pulslänge liegt bei 10 ns; der ec-Film wird so kurzzeitig auf etwa 4200 K erhitzt [DMKM91], wobei der Materialverlust durch Verdampfung von Kohlenstoff vernachlässigbar ist [DMK87]. Untersuchungen mit hochaufgelöster Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) zeigen unter diesen Bedingungen eine Vergrößerung der mittleren Ausdehnung der Kristallite in der Basalebene auf durchschnittlich 10 nm.

Die Flächenbelegung der im (γ,eγ)-Experiment verwendeten ec-Probe wurde durch eine Transmittanzmessung mit monochromatischem Licht [MKDH91] zu 4.1 μg/cm^2 bestimmt. Die Dichte von ec-Kohlenstoff ist mit 2.01 g/cm^3 etwas geringer als für einkristallinen Graphit (2.26 g/cm^3) [Sto91]. Damit ergibt sich eine Probendicke von 20 nm.

3.2.2 Laserplasmaablation und Deposition

Die zweite Probe wurde mit dem Verfahren der Laserplasmaablation und Deposition (*laser plasma ablation-deposition*; lpa) hergestellt, das ebenfalls unter Hochvakuumbedingungen bei $3 \cdot 10^{-7}$ Pa durchgeführt wird [MKDFK95]. Eine spektroskopisch reine Graphitscheibe wird mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (10 ns Pulslänge bei 50 Hz) bestrahlt. Die Leistungsdichte im Strahlfleck auf der Scheibe beträgt dabei etwa 2 GW/cm^2. In der Nähe der Oberfläche kommt es so zur Ausbildung eines heißen Plasmas mit einem mittleren Ladungszustand der Kohlenstoffatome von 4^+ [DMK91]. Etwa 25 % der emittierten Kohlenstoffatome haben thermische Energien von etwa 0.5 eV und besitzen somit nur eine geringe kinetische Energie. Obwohl diese Atome nicht ionisiert sind, reicht ihre Temperatur von 6000 K aus, um die Bildung von Kohlenstoffclustern zu verhindern. Die übrigen Kohlenstoffatome stammen aus der heißen Plasmazone und erreichen das Substrat im ionisierten, also in einem hoch reaktiven Zustand. Etwa 50 % aller Atome haben Energien zwischen 0.5 eV und 100 eV und besitzen eine Eindringtiefe von wenigen Atomlagen. Diejenigen Ionen schließlich, die aus der oberflächennahen Schicht der Graphitscheibe emittiert werden, verfügen über Energien von bis zu 1.5 keV. Sie sind in

[‡]Die geringe räumliche Ausdehnung der Kristallite hat zu der Interpretation geführt, daß die ec-Folien amorph sind [KKHI60], jedoch widerspricht dies der beobachteten Anisotropie.

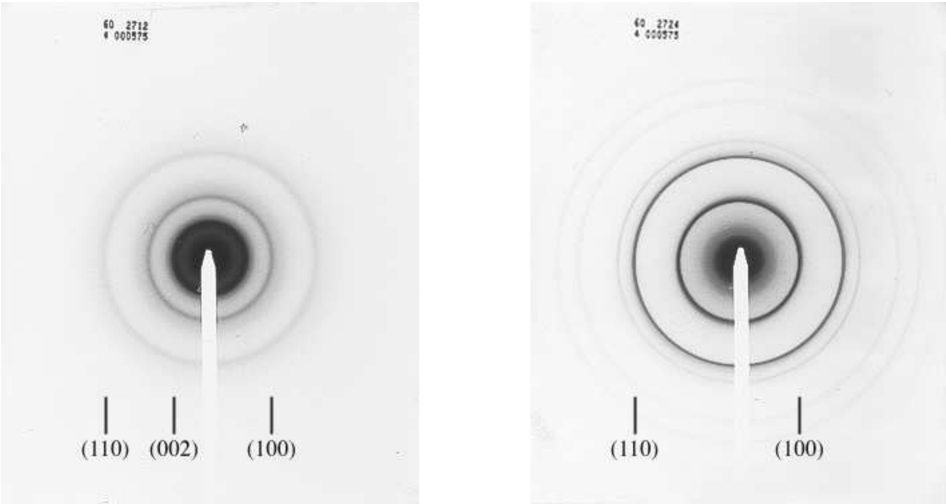
der Lage, tief in das Substrat einzudringen und vorher abgelagerte Kohlenstoffatome aus ihrer Gitterposition zu schlagen.

Die auf diese Weise produzierten Folien weisen im Unterschied zum ec-Graphit eine annähernd isotrope Verteilung der Kristallite auf (siehe Abschnitt 3.2.3), deren Ausdehnung L_a in der Basalebene im Mittel bei 1 nm liegt. Da die hochenergetischen Ionen ebenso wie das vom Plasma ausgestrahlte ultraviolette Licht die organische Betaïnschicht im Substrat zerstören können, so daß eine Ablösung des Kohlenstoffilms unmöglich wird, wird das Betaïn mit einem $50\,\mu$g/cm^2 dicken NaCl-Film geschützt. Nach dem Ablösen werden die Folien in Analogie zu dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Verfahren graphitisiert, allerdings wird die Pulslänge des Nd:YAG-Lasers auf $30\,\mu$s eingestellt und die Folie erreicht nur eine Temperatur von 3000 K [DFMK93]. HRTEM-Messungen zeigen auch hier eine Vergrößerung der mittleren Ausdehnung L_a der Kristallite in der Basalebene auf etwa 10 nm [DMKM91]. (e,2e)-Messungen an einer unbehandelten lpa-Probe weisen auf einen gewissen Diamantcharakter dieser Folie hin, während eine laserbehandelte lpa-Folie rein graphitisch erscheint [Vos00]. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen von Díaz *et al.* [DPFC96], daß eine Temperaturbehandlung der lpa-Folien bei mehr als 1100 K den Anteil der sp^3-artigen Bindungen auf null reduziert.

Die Flächenbelegung der im (γ,eγ)-Experiment verwendeten lpa-Probe wurde in einer weiteren Transmittanzmessung zu $4.0\,\mu$g/cm^2 bestimmt. Dollinger *et al.* [DFMK93] konnten zeigen, daß die Dichte von lpa-Kohlenstoff ungefähr der Dichte von einkristallinem Graphit entspricht. Die Probendicke beträgt somit etwa 18 nm.

3.2.3 Elektronendiffraktometrische Untersuchung der Probenstruktur

Zwei Kohlenstoffolien, die aus der gleichen Produktionsserie wie die im (γ,eγ)-Experiment eingesetzten lpa- bzw. ec-Proben stammen, wurden am Targetlabor der Technischen Universität München mittels Elektronenbeugung untersucht, um die erwartete Orientierung der Kristallite zu überprüfen. Die Beschleunigungsspannung des verwendeten Elektronenmikroskops betrug 80 kV. Abbildung 3.7 zeigt die Beugungsmuster mit den charakteristischen Debye-Scherrer-Ringen für eine lpa- und eine ec-Folie bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche. Die Beugungswinkel für 80 keV-Elektronen sind so klein ($\Theta_{002} \approx 6.2$ mrad), daß die Netzebenen, die zu den beobachteten Ringen beitragen, annähernd parallel zum einfallenden Strahl stehen müssen. Die Abwesenheit des (0 0 2)-Ringes in Abbildung 3.7(b) zeigt also an, daß der größte Teil der (0 0 2)-Ebenen in der ec-Folie ungefähr parallel zur Folienoberfläche orientiert sein muß. Eine quantitative Analyse von Dollinger *et al.* [DMKM91] lieferte eine Obergrenze für die Halbwertsbreite der Orientierungsverteilung der c-Achsen senkrecht zur Probenoberfläche von $\pm 7°$. Um den Grad der isotropen Verteilung der Kristallite in der lpa-Folie zu bestimmen, untersuchten die Autoren das Verhältnis I_{002}/I_{100}, wobei I_{hkl} die integrierte Intensität des $(h\,k\,l)$-Ringes ist. Bei einer perfekten isotropen Verteilung erwartet man $I_{002}/I_{100} = 2.6$ [DFMK93]. Für eine unter identischen Bedingungen hergestellte lpa-Folie wurde ein Verhältnis von 3.2 ± 1.0 bestimmt.



(a) *lpa-Folie* (b) *ec-Folie*

Abbildung 3.7: *Negative der Elektronenbeugungsaufnahmen* (a) *einer lpa-Folie und* (b) *einer ec-Folie bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche. Die Folien stammen aus der gleichen Produktionsserie wie die im* (γ,eγ)*-Experiment untersuchten Proben. Die Elektronenenergie betrug* 80 keV *[Fre96]. Die Ringe mit der tiefsten Schwärzung werden der Beugung an den Netzebenen (0 0 2), (1 0 0) bzw. (1 1 0) zugeordnet. Die Abwesenheit des (0 0 2)-Ringes in der ec-Folie zeigt an, daß die (0 0 2)-Ebenen (Basalebenen) der Kristallite in dieser Probe mehrheitlich parallel zur Folienoberfläche orientiert sind.*

Die Elektronenbeugungsdaten zeigen ferner an, daß sich sowohl lpa- als auch ec-Folien deutlich von normalem polykristallinen Graphit unterscheiden. Obwohl die $(h\,k\,0)$- und $(0\,0\,l)$-Ringe des Beugungsmusters im wesentlichen identisch mit denen von Graphit sind, findet man keine $(h\,k\,l)$-Ringe, bei denen h und l oder k und l gleichzeitig ungleich null sind. Der gleiche Effekt kann in prägraphitischen Materialien wie z. B. Ruß (*carbon black*) [War41, BW42] beobachtet werden, die die Struktur von turbostratischem Graphit besitzen (vgl. Abbildung 3.6). Da es hier keine Periodizität senkrecht zu den graphitischen Ebenen gibt, können keine Beugungsringe mit gemischten Millerschen Indizes auftreten. Wie in Abschnitt 3.1.3 dargelegt wurde, ist die elektronische Struktur von turbostratischem Graphit mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Fermi-Energie E_F weitgehend identisch mit der von hexagonalem Graphit, so daß der Einfluß des turbostratischen Stapelverhaltens der untersuchten Proben auf die elektronische Impulsdichte als vernachlässigbar angenommen wird.

Elektronenbeugungsexperimente können schließlich auch genutzt werden, um den Grad der Graphitisierung der Folien zu bestimmen. Dazu wird die Intensitätsverteilung der Beugungsringe, deren Breite proportional zur mittleren Ausdehnung der Kristallite ist, mit einem Densitometer gemessen [DMK87]. Für die durchschnittliche Ausdehnung L_{hkl}

der Kristallite in der $[h\,k\,l]$-Richtung gilt der Zusammenhang [Gla72]

$$L_{hkl} = 2\tilde{k} d_{hkl} \frac{s_{hkl}}{\Delta s_{hkl}} \ . \tag{3.1}$$

Dabei ist $\tilde{k}$ eine Konstante, die von der Form der Kristallite abhängt. Für sphärische Kristallite hat $\tilde{k}$ ungefähr den Wert 0.9. Der Quotient $\Delta s_{hkl}/s_{hkl}$ ist die relative Breite (FWHM) der Intensitätsverteilung des $(h\,k\,l)$-Ringes und d_{hkl} ist der entsprechende Netzebenenabstand. Für die temperaturbehandelten Folien findet man $L_{100} = L_a \approx 10\,\mathrm{nm}$ in Einklang mit den HRTEM-Ergebnissen [DMKM91].

3.3 Theoretische Elektronenimpulsdichten von Graphit

Für den Vergleich mit den experimentell bestimmten Impulsverteilungen standen drei theoretische Impulsdichten für hexagonalen Graphit zur Verfügung. Valenzimpulsdichten wurden von Lou *et al.* [LJN91a, LJN91b] mit der empirischen Pseudopotentialmethode (siehe Abschnitt 3.3.1) und von Kheifets *et al.* [KLS99] mit der *Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital*-Methode (siehe Abschnitt 3.3.2) berechnet. Eine Rechnung der Gesamtimpulsdichte mit der *Modified-Augmented-Plane-Wave*-Methode wurde von Bross [Bro00] zur Verfügung gestellt (siehe Abschnitt 3.3.3). Da alle drei Theorien im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt wurden, müssen die berechneten Impulsdichten mit einem Korrelationskorrekturterm versehen werden (vgl. Abschnitt 1.1.2). In Abschnitt 3.3.4 wird daher eine Rechnung der Lam-Platzman-Korrektur [LP74] für Graphit vorgestellt.

Um einen Vergleich verschiedener theoretischer Rechnungen zu ermöglichen, sind alle im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Impulsdichten einer Konvention in der Comptonspektroskopie folgend auf die Zahl der Elektronen Z pro Atom des Probenmaterials normiert [Coo85]:

$$\int \mathrm{d}^3\mathbf{p}\ \rho(\mathbf{p}) = Z \ . \tag{3.2}$$

Das Integral erstreckt sich dabei über den gesamten Impulsraum.

3.3.1 Die empirische Pseudopotentialmethode

Die dreidimensionale Valenzimpulsdichte für hexagonalen Graphit wurde von Lou *et al.* [LJN91a, LJN91b] im Rahmen der empirischen Pseudopotentialmethode (PP) [Ful95] mit Potentialparametern von Reed *et al.* [REPS74] berechnet. Die Autoren verwendeten dabei 581 reziproke Gittervektoren $\mathbf{G}$ in der Summation der Fourierreihen (1.7) und (1.10). Abbildung 3.8 zeigt zweidimensionale Schnitte durch die so erhaltene Impulsdichte in den Ebenen, die durch die Hauptsymmetrierichtungen ΓA, ΓK und ΓM aufgespannt werden. Man erkennt die hexagonale Symmetrie der Impulsdichte in der ΓK-ΓM-Ebene. Das zentrale Plateau und die steilen Flanken in der Verteilung sind charakteristisch für

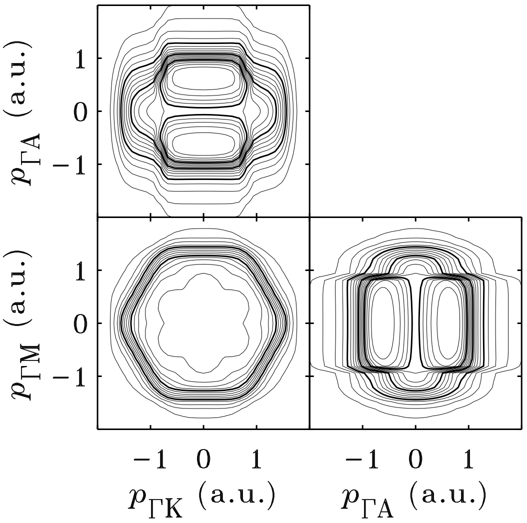


Abbildung 3.8: *Zweidimensionale Schnitte durch die PP-Impulsdichte der Valenzelektronen* $\rho_{\mathrm{val}}(\mathbf{p})$ *nach Lou* et al. *Die Schnittebenen werden durch die in Abbildung 3.3 gezeigten Hauptsymmetrierichtungen aufgespannt. Die Isodensiten liegen in einem Abstand von 5 % bezogen auf das Maximum der Verteilung beginnend vom 10 %-Niveau. Die Konturen für 25 %, 50 % und 75 % sind durch stärkere Linien hervorgehoben. Man erkennt die hexagonale Struktur in der Basalebene (*ΓK-ΓM*-Ebene).*

schichtartige Strukturen mit einem großen Abstand der Ebenen. Diese Merkmale zeigen sich daher unempfindlich gegen Veränderungen der Potentialparameter. Anders verhält es sich mit der sattelförmigen Struktur in ΓA-Richtung, die durch den p-Charakter der π-Elektronen hervorgerufen wird. Sie ist stark abhängig von den Potentialparametern, und durch geeignete Variation der Parameter kann das lokale Minimum am Γ-Punkt sogar vollständig zum Verschwinden gebracht werden.

Wie in Abschnitt 3.2 dargelegt wurde, handelt es sich bei den untersuchten Kohlenstofffolien um polykristalline Proben, die sich durch die Orientierung der Kristallite unterscheiden. So zeigen die Kristallite im lpa-Graphit eine annähernd isotrope Verteilung, während die ec-Folien einen hohen Orientierungsgrad der *c*-Achsen senkrecht zur Foli-

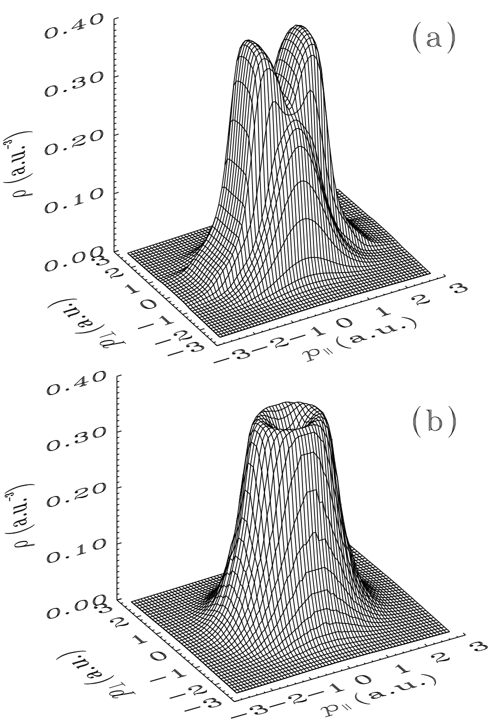


Abbildung 3.9: *Die PP-Valenzimpulsdichte nach Lou* et al. *als Funktion der Impulskomponenten* $p_\| \equiv p_z$ *und* $p_\perp \equiv (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ *parallel bzw. senkrecht zur Oberflächennormale der Folien, die im* (γ,eγ)*-Experiment mit der Richtung des Streuvektors* $\mathbf{q}_0$ *übereinstimmt, in* (a) *azimuthaler und* (b) *sphärischer Mittelung. Diese repräsentiert die erwartete Impulsdichte aufgrund der Verteilung der Kristallite in der Probe für die ec- bzw. lpa-Folien. Zur Valenzimpulsdichte wurde der isotrope Rumpfelektronenbeitrag aus einer Roothaan-Hartree-Fock-Rechnung (RHF) von Bunge* et al. *[BBB93] addiert.*

enoberfläche aufweisen; die c-Achsen sind also ungefähr parallel zum Streuvektor $\mathbf{q}_0$ ausgerichtet (vgl. Abschnitt 2.1.3). Die entsprechende Verteilung der Kristallite muß durch eine sphärische Mittelung der theoretischen Impulsdichte bzw. eine azimuthale Mittelung in den Ebenen senkrecht zur ΓA-Richtung berücksichtigt werden.

In Abbildung 3.9 sind die gemittelten PP-Impulsdichten als Funktion der Impulskomponenten $p_{\|} \equiv p_z$ und $p_{\perp} \equiv (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ parallel bzw. senkrecht zur Oberflächennormale der Folien dargestellt. Durch die azimuthale Mittelung geht die hexagonale Symmetrie in der Ebene senkrecht zur ΓA-Richtung verloren. Die sphärische Mittelung transformiert darüber hinaus die Sattelstruktur in alle Raumrichtungen und verringert dadurch das Verhältnis des Maximums der Verteilung zum lokalen Minimum bei $\mathbf{p} = 0$. Um einen direkten Vergleich der drei vorliegenden theoretischen Impulsdichten zu ermöglichen, wurde zu der Valenzimpulsdichte in Abbildung 3.9 bereits der isotrope Beitrag der Rumpfelektronen nach einer Roothaan-Hartree-Fock-Rechnung (RHF) für atomaren Kohlenstoff von Bunge *et al.* [BBB93] addiert. Die entsprechende Verteilung ist wegen der starken Lokalisierung der ($1s^2$)-Elektronen sehr breit und beeinflußt die Form der Valenzimpulsdichte kaum.

3.3.2 Die *Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital*-Methode

Kheifets *et al.* [KLS99] führten ihre Berechnung der Valenzimpulsdichte für hexagonalen Graphit mit der *Linear-Muffin-Tin-Orbital*-Methode (LMTO) [Skr84] in der *Full-Potential*-Näherung (FP) [Sav96] durch. Dabei wird der Kristall in nichtüberlappende *Muffin-Tin*-Kugeln (MT), die auf die Atompositionen zentriert sind, und in die verbleibende interstitielle Region eingeteilt. Das Elektronenpotential und die Ladungsdichte werden innerhalb der Kugeln in Kugelflächenfunktionen entwickelt und in die interstitielle Region fouriertransformiert. In der vorliegenden FP-LMTO-Rechnung wurden für die Darstellung des Potentials und der Ladungsdichte in der interstitiellen Region 2410 ebene Wellen benutzt und in den Fourierreihen 250 ($\mathbf{k} + \mathbf{G}$)-Terme berücksichtigt. In der irreduziblen Brillouinzone wurden 77 $\mathbf{k}$-Punkte ausgewählt, die eine selbstkonsistente Bestimmung des Elektronenpotentials und der Ladungsdichte erlauben. Um die geforderte azimuthale bzw. sphärische Mittelung durchführen zu können, war es notwendig, die Berechnung der Impulsdichte für 256 Richtungen innerhalb eines Keils, der von den Richtungen ΓK, ΓM und ΓA eingeschlossen wird, auszuführen.

Abbildung 3.10 zeigt die resultierende Struktur der Valenzbänder und die resultierenden Elektronenimpulsdichten entlang der Hauptsymmetrierichtungen ΓK, ΓM und ΓA im Vergleich mit einer ASA-LMTO-Rechnung (*atomic sphere approximation*). Bei dieser Methode werden die MT-Kugeln in die überlappenden Wigner-Seitz-Kugeln ausgedehnt. Eine interstitielle Region wird dann nicht benötigt. Die stark anisotrope Form der Einheitszelle in Graphit erfordert jedoch die Einführung fiktiver leerer Kugeln, um die Zelle vollständig auszufüllen. ASA-LMTO- und FP-LMTO-Ergebnisse zeigen daher teilweise deutliche Unterschiede. Die Wahl des Austausch-Korrelationspotentials oder die Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung bei der Beschreibung der Austausch-Korrelationsenergie E_{xc} im Rahmen der sogenannten *Generalized-Gradient*-Näherung (GGA) hat

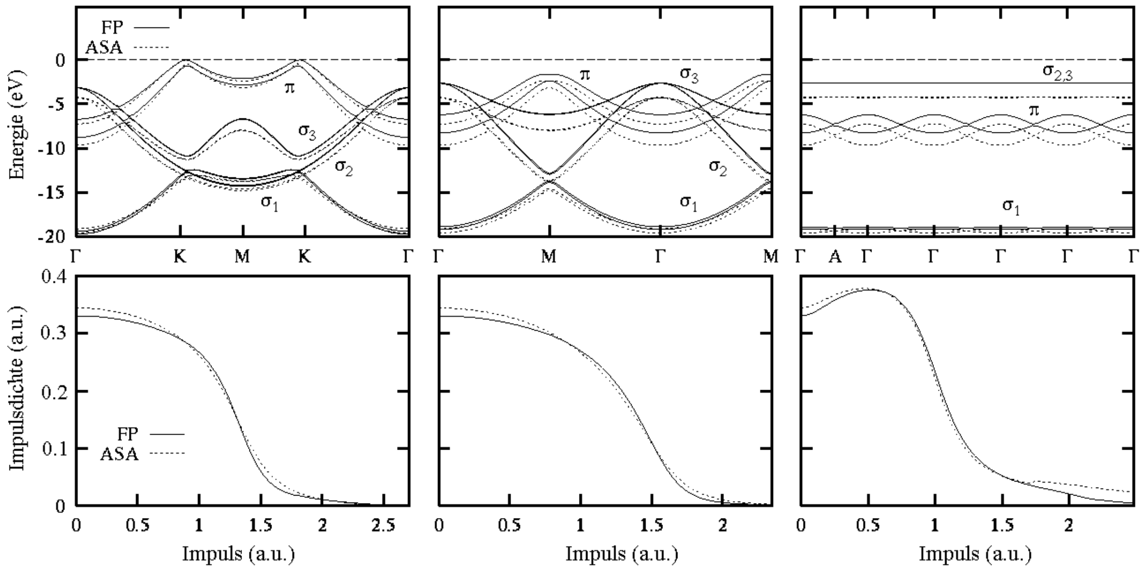


Abbildung 3.10: *Die Dispersionsrelationen der Bänder im reduzierten Zonenschema (oben) und die resultierenden Impulsdichten (unten) für hexagonalen Graphit nach der FP-LMTO- (durchgezogen) und einer ASA-LMTO-Rechnung (punktiert) von Kheifets* et al. *entlang verschiedener Hauptsymmetrierichtungen (aus [KLS99]). Der Nullpunkt der Energieskala entspricht der Fermi-Energie E_F. Man erkennt die schwache Energiedispersion in* ΓA*-Richtung als Ausdruck des zweidimensionalen Charakters von Graphit.*

hingegen keinen signifikanten Einfluß auf die elektronische Struktur [KLS99]. Die Valenzbandstruktur von Graphit läßt sich am Γ-Punkt bezogen auf die Fermi-Energie E_F grob in vier charakteristische Energieniveaus einteilen [Boe97]: das untere Ende des besetzten σ_1-Bandes bei -20 eV mit einer Aufspaltung von 0.3 eV, das untere Ende des π-Bandes bei -9 eV mit einer Aufspaltung von 2 eV, das obere Ende des besetzten $\sigma_{2,3}$-Bandes oberhalb von -3 eV mit einer Aufspaltung von 0.1 eV und das erste unbesetzte σ-Band unterhalb von 4 eV. Die Aufspaltung der Bänder erfolgt durch die Wechselwirkung zwischen den graphitischen Ebenen.

3.3.3 Die *Modified-Augmented-Plane-Wave*-Methode

Die Berechnung der Impulsdichte für hexagonalen Graphit von Bross [Bro00] mit der *Modified-Augmented-Plane-Wave*-Methode (MAPW) [BBM$^+$70] berücksichtigt im Unterschied zu den vorangegangenen Verfahren *alle* Elektronen des Kohlenstoffatoms. Die resultierenden Wellenfunktionen der Valenzelektronen und der Rumpfelektronen sind zueinander orthogonal. Für das Elektronenpotential wird eine *Warped*-MT-Form angenommen. In der vorliegenden MAPW-Rechnung wurde jede Blochfunktion durch eine Überlagerung von bis zu 364 ebenen Wellen dargestellt und innerhalb der nichtüberlappenden MT-Kugeln durch geeignete Lösungen der radialen Differentialgleichung mit sphärisch symmetrischem Potential erweitert. Sowohl die Wellenfunktionen selbst als auch ihre ersten Ableitungen sind an der Oberfläche der Kugeln stetig; dies garantiert einen schnellen

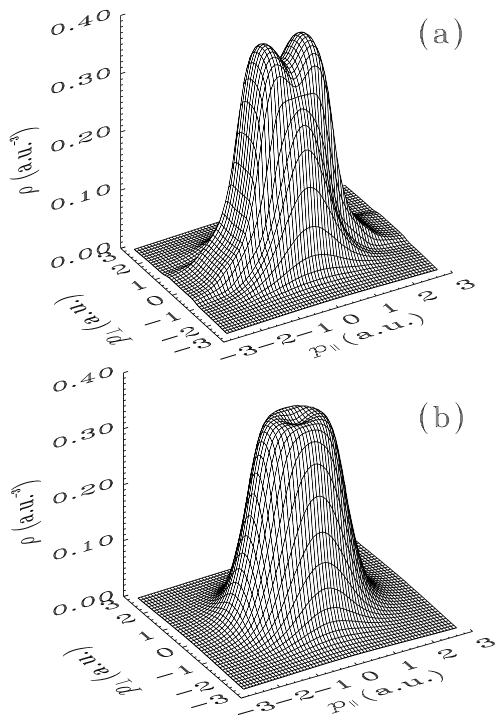


Abbildung 3.11: *Die MAPW-Impulsdichte nach Bross als Funktion der Impulskomponenten* $p_{\|}$ *und* $p_{\perp}$ *parallel bzw. senkrecht zum Streuvektor* $\mathbf{q}_0$ *in* (a) *azimuthaler und* (b) *sphärischer Mittelung.*

Abfall der Fouriertransformierten der Blochfunktionen [RSB77]. Für die selbstkonsistente Bestimmung des Elektronenpotentials wurden in der irreduziblen Brillouinzone 40 **k**-Punkte ausgewählt. Bei der Wahl des Austausch-Korrelationspotentials wurden zwei verschiedene Parametrisierungen [GL76, VWN81] berücksichtigt, die jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Impulsdichte zur Folge hatten. Abbildung 3.11 zeigt die Mittelungen nach der Verteilung der Kristallite in der Probe für die berechnete MAPW-Impulsdichte. Im Gegensatz zu Abbildung 3.9(b) wurde die sphärische Mittelung nicht explizit, sondern mit einer Verallgemeinerung der Methode spezieller Richtungen nach Bansil [Ban75, FNV76] durchgeführt. Man erkennt, daß das lokale Minimum bei $\mathbf{p} = 0$ weniger stark ausgeprägt ist als in der PP-Rechnung (vgl. Abbildung 3.9).

Zusätzlich zur MAPW-Gesamtimpulsdichte wurde auch der separate Beitrag der Valenz- bzw. Rumpfelektronen zur Verfügung gestellt. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der MAPW-Ergebnisse mit entsprechenden Berechnungen. Abbildung 3.12 zeigt die Impulsdichte der Rumpfelektronen nach der MAPW-Rechnung von Bross im Vergleich mit der Roothaan-Hartree-Fock-Rechnung (RHF) von Bunge *et al.* [BBB93], die für die Addition des isotropen ($1s^2$)-Beitrages zur PP- bzw. FP-LMTO-Valenzimpulsdichte benutzt wurde, sowie mit einer weiteren RHF-Rechnung von Ema *et al.* [EGM$^+$99]. Eine dritte untersuchte RHF-Rechnung von Clementi *et al.* [CR74] ist innerhalb der verwendeten Strichstärke identisch mit dem Ergebnis von Bunge *et al.* und daher nicht dargestellt. Die RHF-Berechnungen wurden im Gegensatz zur MAPW-Kalkulation für atomaren Kohlenstoff durchgeführt. Man erkennt insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Verteilungen; insbesondere sind die Differenzen zwischen den RHF-Rechnungen in der Größenordnung der Differenz zur MAPW-Rechnung, so daß dieser Unterschied nicht eindeutig auf das betrachtete System, also atomarer Kohlenstoff (RHF) bzw. Graphit (MAPW), zurückzuführen ist. Die Differenz zwischen der MAPW-Rechnung und

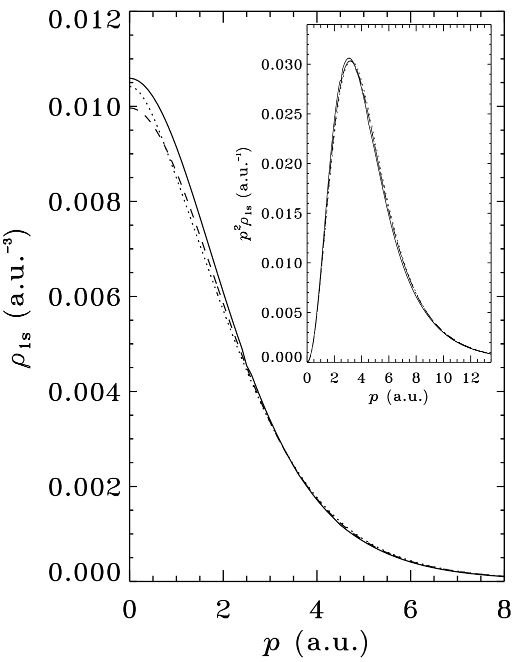


Abbildung 3.12: *Die Elektronenimpulsdichte der Rumpfelektronen* $\rho_{1s}(p)$ *von Graphit als radialer Schnitt und multipliziert mit* p^2 *(kleines Bild). Dargestellt sind der* $(1s^2)$*-Anteil nach der MAPW-Rechnung von Bross (durchgezogen) sowie zwei RHF-Rechnungen von Bunge* et al. *[BBB93] (gestrichelt) und Ema* et al. *[EGM+99] (punktiert). Das Integral* $4\pi\int \mathrm{d}p\; p^2\rho_{1s}(p)$ *liefert in dem betrachteten Intervall* $[0, 13.5]$ a.u. *den Wert* 1.954 *(Bross),* 1.964 *(Bunge* et al.*)* *bzw.* 1.974 *(Ema* et al.*). Für das Integral über den gesamten Impulsraum wird in der gewählten Normierung der Wert 2 erwartet.*

der RHF-Rechnung von Bunge *et al.* am Punkt $p = 0$ beträgt etwa 0.1 % des Maximums der Gesamtimpulsdichte und ist somit vernachlässigbar. In Abbildung 3.13 ist schließlich ein Vergleich des Valenzelektronenbeitrags nach der MAPW-Rechnung von Bross mit den Valenzimpulsdichten von Lou *et al.* bzw. Kheifets *et al.* in der sphärischen Mittelung dargestellt. Während die FP-LMTO- und MAPW-Ergebnisse sehr gut übereinstimmen, weicht die PP-Rechnung von Lou *et al.* für $p \gtrsim 3$ a.u. drastisch von den anderen Verteilungen ab. Insbesondere gibt es auch kein Anzeichen dafür, daß sich die PP-Impulsdichte

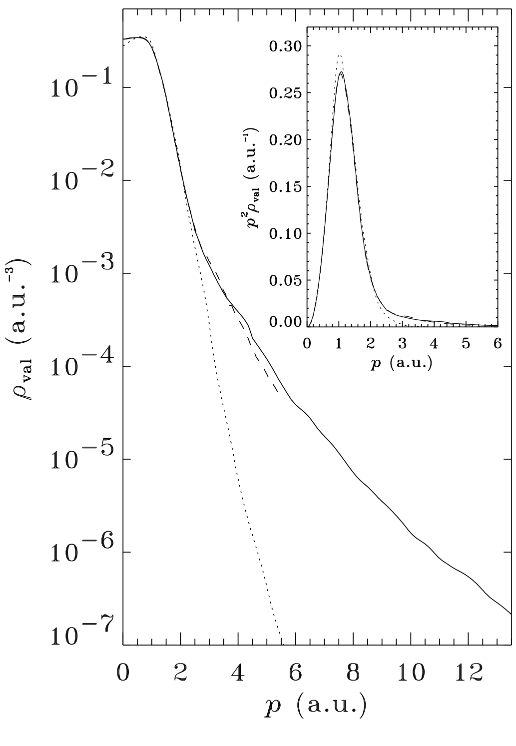


Abbildung 3.13: *Die sphärisch gemittelte Elektronenimpulsdichte der Valenzelektronen* $\rho_{\mathrm{val}}(p)$ *von Graphit als radialer Schnitt in halblogarithmischer Darstellung und multipliziert mit* p^2 *(kleines Bild). Eingezeichnet sind der Beitrag der Valenzelektronen nach der MAPW-Rechnung von Bross (durchgezogen), die FP-LMTO-Impulsdichte von Kheifets* et al. *(gestrichelt) sowie die PP-Rechnung von Lou* et al. *(punktiert). Die MAPW-Valenzimpulsdichte fällt für Impulse oberhalb von* 12 a.u. *etwa proportional zu* p^{-7} *ab. Das Integral* $4\pi\int \mathrm{d}p\; p^2\rho_{\mathrm{val}}(p)$ *liefert für diese Impulsdichte in dem betrachteten Intervall* $[0, 13.5]$ a.u. *den Wert* 3.998. *Die FP-LMTO- und PP-Rechnungen liegen jeweils nur bis etwa* 6 a.u. *vor.*

für große p-Werte dem geforderten asymptotischen p^{-8}-Verhalten [Bro82] annähert.

3.3.4 Die Lam-Platzman-Korrektur für Graphit

Wie in den Abschnitten 1.1.2 und 1.1.4 gezeigt wurde, ist es notwendig, die im DFT-Formalismus berechneten Elektronenimpulsdichten mit einem Korrelationskorrekturterm zu versehen. Dieser ist in der lokalen Dichtenäherung durch die sogenannte Lam-Platzman-Korrektur $\Delta\rho_{\mathrm{LP}}(p)$ gegeben. Mit dem Zusammenhang

$$n(\mathbf{r}) = \frac{p_F^3(\mathbf{r})}{3\pi^2} \tag{3.3}$$

zwischen Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ und Fermi-Impuls $p_F(\mathbf{r})$ erhält man aus Gleichung (1.22) für Graphit den folgenden Ausdruck:

$$\Delta\rho_{\mathrm{LP}}(p) = \frac{1}{16\pi^3} \int_V \mathrm{d}^3\mathbf{r}\, \Delta N(p) \; . \tag{3.4}$$

Dabei ist $V = 4\Omega$ das Volumen der Einheitszelle, in der sich vier Kohlenstoffatome befinden. Um nun die Lam-Platzman-Korrektur für Graphit nach Gleichung (3.4) explizit auszurechnen, muß zunächst ein Ausdruck für die Differenz $\Delta N = N^i - N^f$ nach Gleichung (1.23) gefunden werden. Während die Besetzungszahldichte N^f für ein freies Elektronengas nur für $p \leq p_F$ von null verschieden ist, bevölkert die Dichte N^i für ein wechselwirkendes Elektronengas auch Zustände oberhalb von p_F. Die physikalische Ursache dafür wurde von Lundqvist [Lun68] geklärt: Ein Einteilchen-Lochzustand koppelt an ein Plasmon, wobei ein Quasiteilchen, das als *Plasmaron* bezeichnet wird, entsteht. Die Lebensdauerbreite des Plasmarons in der Nähe der Fermikante führt zu den Ausläufern oberhalb des Fermi-Impulses.

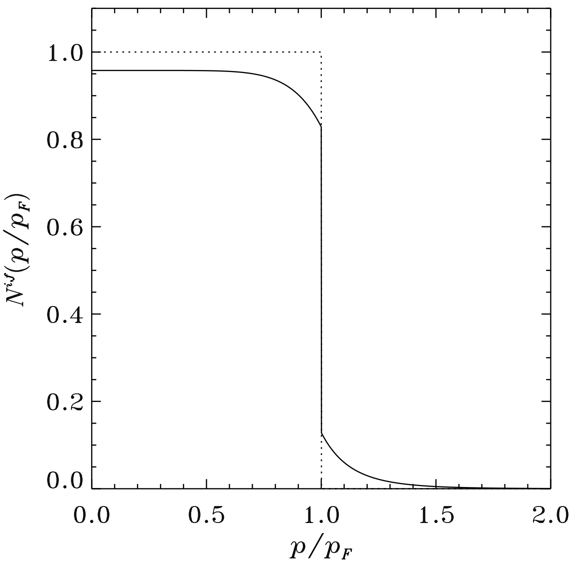


Abbildung 3.14: *Die Besetzungszahldichten N^i für ein wechselwirkendes Elektronengas (durchgezogen) nach einer Parametrisierung von Schülke* et al. *[SSWK96] und N^f für ein freies Elektronengas (punktiert) für einen Wigner-Seitz-Radius von $r_s = 3$ als Funktion des Impulses p in Einheiten des Fermi-Impulses p_F. Für den Quasiteilchen-Renormierungsfaktor Z_{p_F} wurde eine Parametrisierung von Farid* et al. *[FHER93] gewählt (vgl. Abbildung 3.15).*

Für die Differenz ΔN wird eine Parametrisierung der Besetzungszahldichte N^i von Schülke *et al.* [SSWK96] benutzt (siehe Abbildung 3.14), die als einzigen freien Parameter den

Quasiteilchen-Renormierungsfaktor Z_{p_F}, welcher ein Maß für das spektrale Gewicht des Plasmarons ist,[§] enthält:

$$\Delta N(p) = \begin{cases} -a - \frac{1}{2}(1-a-Z_{p_F})\left(\frac{p}{p_F}\right)^8 & \text{für} \quad p \le p_F \\ \frac{1}{2}(1-a-Z_{p_F})\left(\frac{p_F}{p}\right)^8 & \text{für} \quad p > p_F \end{cases} \tag{3.5}$$

Die Größe a ist durch die Normierungsbedingung

$$4\pi \int_0^\infty \mathrm{d}p\, p^2 N^{i,f}(p) = \frac{4\pi}{3} p_F^3 \tag{3.6}$$

gegeben:

$$a = \frac{9}{64}(1 - Z_{p_F}) \ . \tag{3.7}$$

Gleichung (3.5) zeigt das geforderte asymptotische p^{-8}-Verhalten [YK76] im gesamten Bereich oberhalb des Fermikante, an der dann ein Sprung der Höhe Z_{p_F} eingefügt ist. Sowohl die Renormierungskonstante Z_{p_F} als auch der Fermi-Impuls

$$p_F = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} \tag{3.8}$$

sind dabei Funktionen des Wigner-Seitz-Radius

$$r_s \equiv \left(\frac{3}{4\pi n(\mathbf{r})}\right)^{1/3} \ . \tag{3.9}$$

Für die Ladungsdichte $n(\mathbf{r})$ wird die empirische Modellrechnung von Chen *et al.* [CTS77] verwendet (siehe Abbildung 3.4), der die Ladungsdichte der Rumpfelektronen nach Bunge *et al.* [BBB93] hinzugefügt wird.

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Berechnungen der Impulsdichte eines wechselwirkenden Elektronengases durchgeführt, so unter anderem von Daniel und Vosko [DV60] sowie von Lundqvist [Lun67] in der *Random-Phase*-Näherung (RPA). Overhauser [Ove71] benutzte sein *Plasmon-Pole*-Modell, welches Austausch-Korrelationseffekte in Form der sogenannten Lokalfeldkorrektur in der Definition der statischen dielektrischen Funktion berücksichtigt. Lantto [Lan80] führte eine *Fermi-Hypernetted-Chain*-Berechnung (FHNC) durch, die kurzreichweitige Korrelationen sehr genau behandelt. Die von Takada und Yasuhara [TY91] angewandte *Effective-Potential Expansion* (EPX) kombiniert störungstheoretische Ansätze (z. B. RPA) mit Methoden der Variationsrechnung (z. B. FHNC). Ortiz und Ballone [OB94] verwendeten die *Variational-Quantum-Monte-Carlo*-Methode (VQMC). Shirley [Shi96], Holm und Aryasetiawan [HA97] sowie Holm und von Barth [HvB98] benutzten die *GW*-Näherung (GWA) des Selbstenergie-

[§] Eine anschauliche Bedeutung des Renormierungsfaktors Z_{p_F} liegt in der Höhe der Diskontinuität der Impulsdichte des wechselwirkenden Elektronengases an der Fermikante (vgl. Abbildung 3.14).

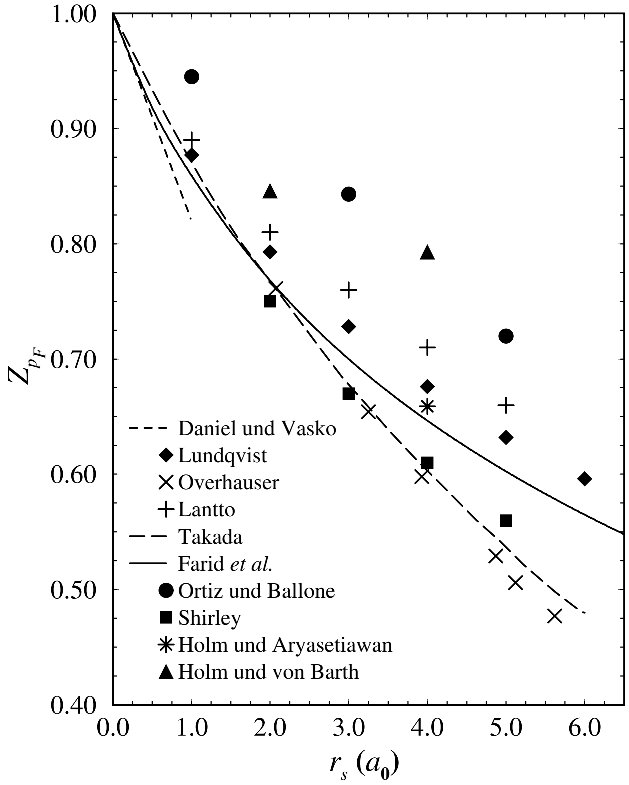


Abbildung 3.15: *Der Quasiteilchen-Renormierungsfaktor Z_{p_F} eines wechselwirkenden Elektronengases als Funktion des Wigner-Seitz-Radius r_s. Dargestellt sind die Ergebnisse der Berechnungen von Daniel und Vosko [DV60], Lundqvist [Lun67], Overhauser [Ove71], Lantto [Lan80], Takada und Yasuhara [TY91], Farid* et al. *[FHER93], Ortiz und Ballone [OB94], Shirley [Shi96], Holm und Aryasetiawan [HA97] sowie Holm und von Barth [HvB98].*

Operators mit einer *selbstkonsistenten* Einteilchen-Greenfunktion G und der abgeschirmten Wechselwirkungsfunktion W. Abbildung 3.15 zeigt einen Vergleich der Quasiteilchen-Renormierungsfaktoren Z_{p_F} aus diesen Berechnungen in Abhängigkeit des Wigner-Seitz-Radius r_s. Für den Renormierungsfaktor Z_{p_F} in Gleichung (3.5) wurde schließlich eine Parametrisierung von Farid *et al.* [FHER93] gewählt (durchgezogene Linie), welche zwischen mehreren Berechnungen interpoliert. Abbildung 3.16 zeigt die so erhaltene isotrope Lam-Platzman-Korrektur $\Delta\rho_{\mathrm{LP}}(p)$ für Graphit zusammen mit einer Lam-Platzman-

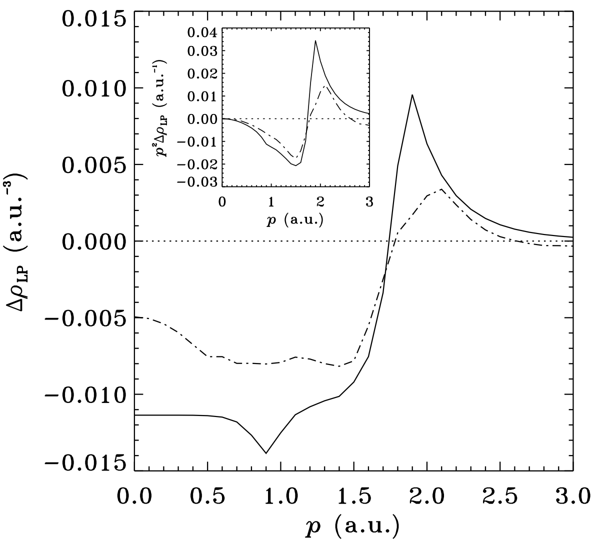


Abbildung 3.16: *Die Lam-Platzman-Korrektur $\Delta\rho_{\mathrm{LP}}$ für Graphit (durchgezogen) als Funktion des Elektronenimpulses p. Zum Vergleich ist eine Lam-Platzman-Rechnung von Bross (strich-punktiert) dargestellt. Das kleine Bild zeigt das Produkt $p^2\Delta\rho_{\mathrm{LP}}$.*

Rechnung von Bross [Bro00]. Für $p = 0$ entspricht die Korrektur einer Verringerung der Impulsdichte um 3.3 %.

3.4 Experimentelle Resultate

Sowohl für den ec-Graphit als auch für die lpa-Modifikation wurden je zwei Messungen mit dem (γ,eγ)-Spektrometer am Meßplatz PETRA 2 (siehe Kapitel 2) durchgeführt. Die erste fand im September 1997 statt, die zweite zur Verbesserung der statistischen Genauigkeit wurde im Januar 2000 realisiert. Weil die Kohlenstoffolien aus der ersten Messung im Anschluß für Untersuchungen mit der (e,2e)-Methode präpariert wurden (siehe Abschnitt 3.4.2), kam bei der letzten Strahlzeit jeweils eine Folie aus der selben Produktionsserie mit identischer Flächenbelegung zur Verwendung. Die experimentellen Parameter für die beiden Messungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt. Da Kinematik und experimentelle Auflösung bei den Strahlzeiten leicht unterschiedlich waren, wurden die Daten für jede Messung separat ausgewertet. Die Transformation der koinzidenten Datensätze wurde dabei zunächst für jeden der zwölf Pixel des Photonendetektors getrennt durchgeführt, um eventuell vorhandene Fehlerquellen leichter identifizieren zu können.

Messung	Sep. 1997	Jan. 2000
primäre Photonenenergie ω (keV)	180.3	187.4
primäre Energiebreite σ_ω (eV)	421	304
Streuwinkel θ	150.3°	150.1°
sekundäre Photonenenergie ω'_0 (keV)	108.7	111.2
Energieauflösung $\sigma_{\omega'}$ (eV)	337	286
Energieübertrag Ω_0 (keV)	71.6	76.2
Impulsübertrag q_0 (a.u.)	75.0	77.5
Emissionswinkel ϕ_0	11.1°	11.0°
Impulsauflösung $\sigma_\mathbf{p}$ (a.u.)	$(0.13, 0.13, 0.30)$	$(0.13, 0.13, 0.24)$
Granularität im Photonenzweig g_γ (a.u.)	0.26	0.27
Granularität im Elektronenzweig g_e (a.u.)	0.49	0.51
Koordinatendrehwinkel δ	5.9°	6.2°
Strahlfleck H $\times$ V (mm^2)	2×2	2×2
Photonenflußdichte Φ_0 (s^{-1}mA^{-1}mm^{-2})	$1.1 \cdot 10^{10}$	$8.5 \cdot 10^{9}$
gemessene Koinzidenzen (ec/lpa)	$4.6 \cdot 10^5/3.5 \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^5/4.7 \cdot 10^5$
mittlere Koinzidenzrate (Hz)	4	3.5

Tabelle 3.1: *Zusammenfassung der experimentellen Parameter für die (γ,eγ)-Messungen an ec- bzw. lpa-Graphit. Die mittlere Koinzidenzrate gilt für einen PETRA-Strahlstrom von 30* mA.

3.4.1 Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie

Damit die experimentellen Impulsdichten mit den theoretischen Verteilungen verglichen werden können, müssen die bereits erwähnten Korrekturen zur Anpassung der Theoriedaten durchgeführt werden, die hier in der Reihenfolge ihrer Anwendung zusammengestellt sind:

1. sphärische bzw. azimuthale Mittelung der theoretischen Impulsdichte entsprechend der Verteilung der Kristallite in der Probe, vgl. Abschnitt 3.3.1;
2. ggf. Addition der theoretischen Impulsverteilung der ($1s^2$)-Elektronen von Bunge *et al.* [BBB93] zur Valenzimpulsdichte, vgl. Abschnitt 3.3.3;
3. Addition der Lam-Platzman-Korrektur, siehe Abschnitt 3.3.4;
4. Vielfachstreukorrektur, siehe Abschnitt 2.3;
5. Überfaltung der theoretischen Impulsdichte mit der experimentellen Auflösungsfunktion, siehe Abschnitt 2.4.

Abbildung 3.17 zeigt die Auswirkungen der unterschiedlichen Korrekturen auf die theoretische Verteilung am Beispiel der FP-LMTO-Impulsdichte von Kheifets *et al.* für eine ec-Graphitfolie. Während die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation (Lam-Platzman-Korrektur) und der Vielfachstreuung im wesentlichen zu einer leichten Absenkung der Verteilung bei $\mathbf{p} = 0$ und einem etwas flacheren Verlauf der Flanken des Profils führt, modifiziert die Einbeziehung der experimentellen Auflösung die Form der Verteilung fühlbar

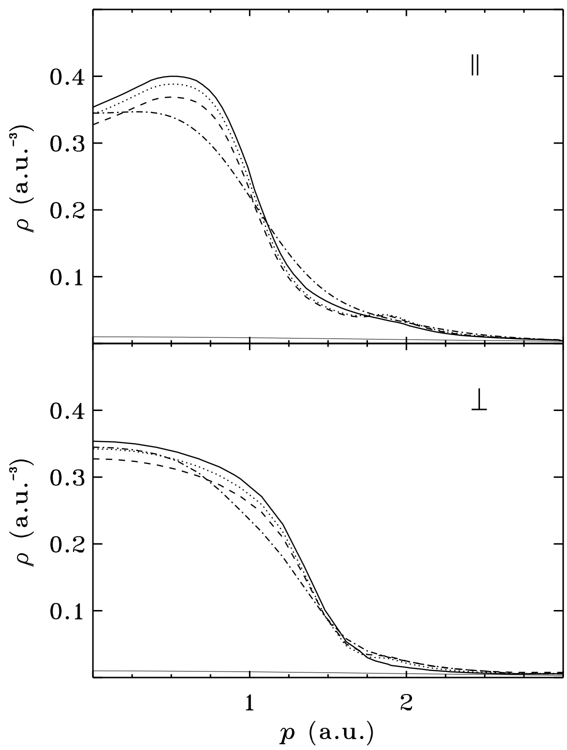


Abbildung 3.17: *Die Korrektur der FP-LMTO-Theoriedaten von Kheifets* et al. *für die Messung an einer ec-Graphitfolie. Dargestellt sind Schnitte durch die Impulsdichte parallel bzw. senkrecht zur Oberflächennormale der Probe nach sukzessiver Berücksichtigung der verschiedenen Korrekturen: azimuthale Mittelung und Addition des Beitrags der Rumpfelektronen (durchgezogen), Addition der Lam-Platzman-Korrektur (punktiert), Vielfachstreukorrektur (gestrichelt), Überfaltung mit der Auflösungsfunktion (strich-punktiert). Die feine durchgezogene Linie verdeutlicht den flachen Verlauf der Impulsverteilung für die* ($1s^2$)*-Elektronen. Es wurden die experimentellen Parameter der Messung im Januar 2000 benutzt.*

stärker. So werden die Flanken abgeflacht, und das charakteristische Minimum bei $\mathbf{p} = 0$ parallel zur Oberflächennormale der Probe, d. h. entlang der bevorzugten Ausrichtung der c-Achsen, reduziert sich zu einem Plateau. Da sowohl die Vielfachstreukorrektur als auch die Auflösungsfunktion die Raumrichtungen in unterschiedlicher Weise beeinflussen, ist die resultierende Impulsdichte selbst bei isotroper Verteilung der Kristallite nicht mehr sphärisch symmetrisch.

Im Meßbetrieb ist es in der Regel nicht möglich, den zentralen Pixel des Elektronendetektors exakt auf die Richtung des Streuvektors $\mathbf{q}_0$ auszurichten. Daher wird mit Hilfe der korrigierten Theoriedaten zunächst der Nullpunkt der experimentellen Impulsdichten bestimmt, so daß die Symmetriebedingung $\rho(\mathbf{p}) = \rho(-\mathbf{p})$ erfüllt ist. Für den Vergleich zwischen Theorie und Experiment werden die gemessenen Impulsverteilungen jeweils durch *einen* globalen Skalierungsfaktor auf das Integral der theoretischen Verteilungen im Impulsraumelement $|\mathbf{p}| \leq 2.0$ a.u. normiert.

Um die statistische Genauigkeit weiter zu verbessern, nutzt man die Gegebenheit aus, daß die experimentellen Auflösungen in p_x- und p_y-Richtung annähernd identisch sind. Die Datenpunkte im dreidimensionalen Impulsraum unter Berücksichtigung aller zwölf Pixel des Photonendetektors werden daher in den Impulskomponenten $p_\perp \equiv (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ und $p_\| \equiv p_z$ in sogenannten *Bins* der Breite $\Delta p_\perp = 0.15$ a.u. bzw. $\Delta p_\| = 0.28$ a.u. zusammengefaßt. Die Breite der Bins ist dabei der Impulsauflösung in der entsprechenden Komponente angepaßt. Die Summe der Intensitäten in einem einzelnen Bin wird an-

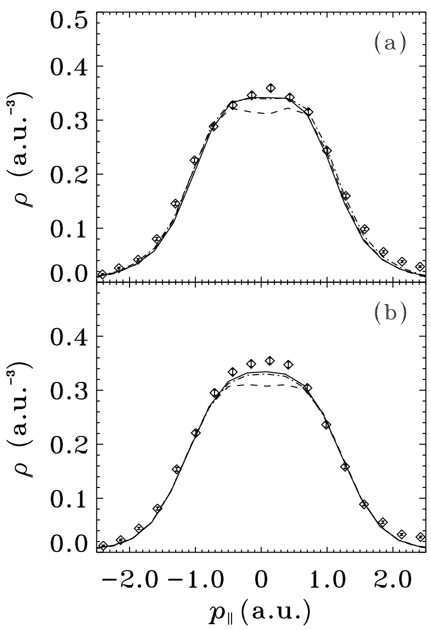


Abbildung 3.18: *Die experimentelle Elektronenimpulsdichte* ρ *für* (a) *ec- und* (b) *lpa-Graphit als Funktion von* $p_\|$ *für* $p_\perp = 0$ *im Vergleich mit der FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) und MAPW-Rechnung (strich-punktiert).*

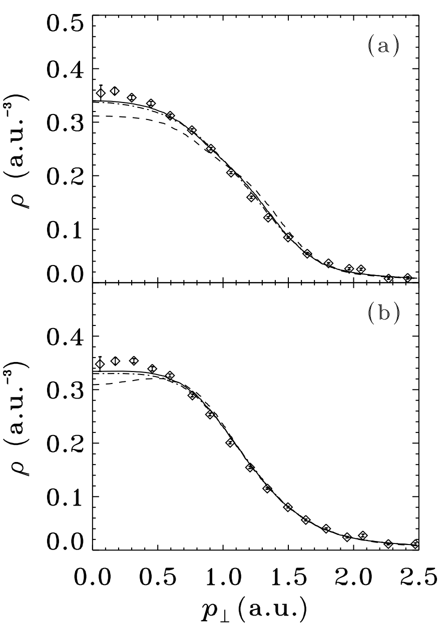


Abbildung 3.19: *Die experimentelle Elektronenimpulsdichte* ρ *für* (a) *ec- und* (b) *lpa-Graphit als Funktion von* $p_\perp$ *für* $p_\| = 0$ *im Vergleich mit der FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) und MAPW-Rechnung (strich-punktiert).*

schließend durch die Anzahl der Datenpunkte geteilt, die zu dem Bin beigetragen haben;[¶] analog wird mit dem statistischen Fehler verfahren. Der Schwerpunkt der entsprechenden Datenpunkte legt außerdem die Koordinaten des neuen Datenpunkts für diesen Bin in der so abgetasteten Impulsdichte fest; diese Wahl ist gerechtfertigt, wenn die untersuchte Verteilung über die Breite eines Bins in guter Näherung linear variiert [LW95].

Abschließend werden die derart behandelten experimentellen Impulsdichten aus den beiden Strahlzeiten für den ec- bzw. lpa-Graphit zusammengefügt, wobei als Gewichtungsfaktor die integrale Zahl der Koinzidenzen in der jeweiligen Messung verwendet wird. Die gleiche Gewichtung wird auch für die korrigierten Theoriedaten benutzt. In den Abbildungen 3.18 und 3.19 sind eindimensionale Schnitte durch die resultierenden Impulsdichten ρ für (a) ec- und (b) lpa-Graphit entlang $p_{||}$ bzw. $p_{\perp}$ gezeigt; die andere Impulskomponente ist jeweils gleich null. Da die Normierung der experimentellen Verteilungen für jede Theorie separat durchgeführt wird, gilt die Absolutskala für ρ strenggenommen nur für die dargestellte FP-LMTO-Rechnung. Die Abweichungen der Skalierungsfaktoren liegen jedoch in der Größenordnung von 1 %, so daß die Skala in guter Näherung auch für die MAPW- und PP-Impulsdichten anwendbar ist. Während die FP-LMTO- und die MAPW-Rechnung eine insgesamt gute Übereinstimmung mit der experimentellen Impulsdichte zeigen, ist die PP-Verteilung für kleine Impulse mit signifikanten Abweichungen behaftet. Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen einer vorangegangenen $(\gamma,e\gamma)$-Messung an lpa-Graphit am Meßplatz ID 15 der Europäischen Synchrotronstrahlungsquelle ESRF in Grenoble [MTS$^+$99b]. Das verbleibende leichte Minimum in der PP-Verteilung bei $p_{||} = 0$ (siehe Abbildung 3.18(b)), welches in einer früheren $(\gamma,e\gamma)$-Messung am Meßplatz PETRA 2 gesehen wurde [KTSS$^+$96], kann hingegen nicht verifiziert werden.

Probe	Theorie	χ^2_λ	n	χ^2_λ/n
lpa	MAPW	432.90	195	2.22
	FP-LMTO	467.07	195	2.39
	PP	528.87	195	2.71
ec	MAPW	419.25	195	2.15
	FP-LMTO	600.38	195	3.07
	PP	741.24	195	3.80

Tabelle 3.2: *Die Ergebnisse für das „globale“ Likelihood-Chi-Quadrat χ^2_λ bei Betrachtung der experimentellen Impulsdichten für ec- und lpa-Graphit im Vergleich mit der korrigierten FP-LMTO-, PP- bzw. MAPW-Rechnung im Impulsraumelement $|\mathbf{p}| \leq 2.0\,\text{a.u.}$ Dargestellt sind ferner die Zahl der Bins n sowie das normierte Chi-Quadrat χ^2_λ/n.*

Eindimensionale Schnitte durch die Impulsdichte erlauben zwar einen quantitativen Vergleich von Experiment und Theorie, sie geben jedoch nur ein unvollständiges Bild der Meßgröße wieder. Als Kriterium für die *globale* Übereinstimmung der experimentellen Impulsverteilungen mit den Vorhersagen der verschiedenen Bandstrukturrechnungen wird daher das sogenannte *Likelihood*-Chi-Quadrat betrachtet, welches für Bins, die der

[¶]Dieses Verfahren entspricht der Division durch die sogenannte *Momentum-Sampling*-Funktion bei Detektorsystemen, die eine wesentlich feinere Granularität als die Detektoren im $(\gamma,e\gamma)$-Experiment besitzen [Wes95].

Poissonverteilung unterliegen, die folgende Form hat [BC84]:

$$\chi^2_\lambda = 2\sum_{i=1}^{n}\bigl(y_i - x_i + x_i \ln(x_i/y_i)\bigr) \tag{3.10}$$

Dabei ist n die Zahl der Bins, x_i die theoretische Vorhersage und y_i der experimentell bestimmte Wert im i-ten Bin. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Wie erwartet zeigt die PP-Verteilung die größte Abweichung von den Meßdaten, jedoch ergibt sich auch zwischen der FP-LMTO- und der MAPW-Rechnung in beiden Proben eine deutliche Abstufung zugunsten der letztgenannten Methode. Es fällt außerdem auf, daß der Abstand der Chi-Quadrat-Werte bei der ec-Probe größer ausfällt als bei der lpa-Probe. Dies kann als Hinweis gedeutet werden, daß die sphärische Mittelung die Unterschiede zwischen den Theorien weitaus stärker abschwächt als die azimuthale Mittelung.

Man beachte, daß diese Analyse nur die statistischen Fehler umfaßt, nicht aber die *systematischen* Fehler, die insbesondere in den benutzten Korrekturverfahren (Auflösung, Vielfachstreuung) vorhanden sind, berücksichtigt. Die globale Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist daher gemäß Tabelle 3.2 für alle drei Theorien nicht besonders gut: Das Signifikanzniveau SL(χ^2) [Gro00] ist jeweils kleiner als 10^{-24}, obgleich die *visuelle* Übereinstimmung von Experiment und Theorie in den Abbildungen 3.18 und 3.19 durchaus zufriedenstellend erscheint.

Anisotropieeffekte

Im folgenden soll nun die Differenz $\Delta\rho$ der experimentellen Impulsdichte für ec-Graphit minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit betrachtet werden. Das Verfahren bietet den Vorteil, daß die resultierende Differenzfunktion relativ unempfindlich gegen systematische Fehler bzw. Unzulänglichkeiten der angebrachten Korrekturverfahren ist, da diese beide Impulsdichten in gleicher Weise betreffen. Die Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen die theoretisch erwartete Differenz, d. h. die Differenz von azimuthaler minus sphärischer Mittelung, für die FP-LMTO- bzw. MAPW-Rechnung (a) vor und (b) nach den Korrekturen auf Vielfachstreuung und experimentelle Auflösung. Die verbleibende Anisotropie beträgt etwa 5 % des Maximums der Impulsdichte. Das Teilbild (c) zeigt jeweils die experimentelle Differenz, welche für die Graustufendarstellung bezogen auf $p_{\parallel} = 0$ symmetrisiert wurde. Man erkennt insgesamt eine gute topologische Übereinstimmung zwischen der gemessenen Differenz und den theoretischen Erwartungen mit Ausnahme der lokalen Minima bei $(p_\perp, p_\parallel) = (1.0, \pm 1.0)$ a.u. in Abbildung 3.20(b), die experimentell nicht bestätigt werden können. Die Minima bei $(0, \pm 1.4)$ a.u. und $(0.6, 0)$ a.u. sowie die Maxima bei $(0, \pm 0.6)$ a.u. und $(1.3, 0)$ a.u. treten hingegen sowohl in der experimentellen Differenz als auch in den FP-LMTO- und MAPW-Rechnungen in Erscheinung.

Um einen quantitativen Eindruck zu bekommen, sind in den Abbildungen 3.22 und 3.23 verschiedene eindimensionale Schnitte durch die Differenz $\Delta\rho$ als Funktion von $p_\parallel$ bzw. $p_\perp$ dargestellt. Die Schnitte wurden so gewählt, daß sie jeweils durch mindestens eines der charakteristischen Extrema in den Abbildungen 3.20(b) und 3.21(b) verlaufen. Im Gegensatz zu diesen Abbildungen wurden die experimentelle Differenz jedoch nicht

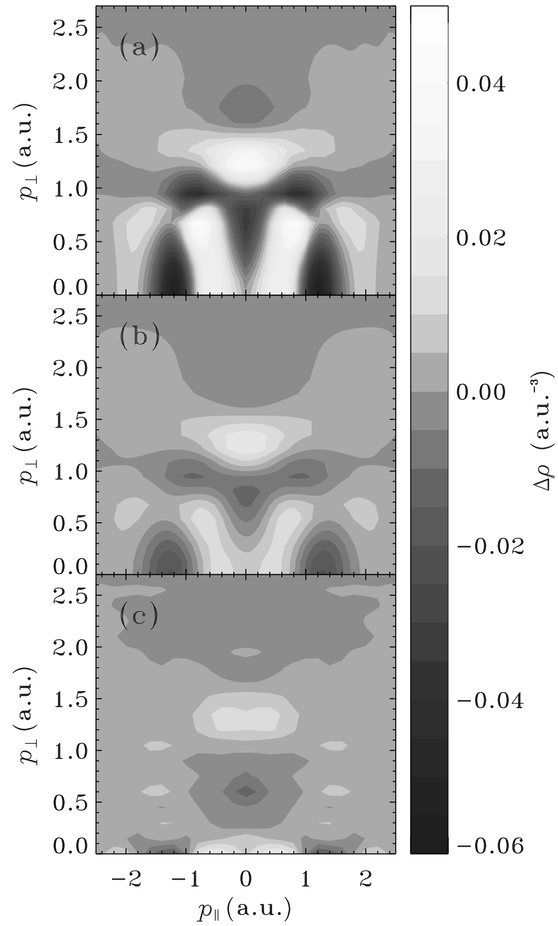


Abbildung 3.20: *Die Differenz* $\Delta\rho$ *der Elektronenimpulsdichte für ec-Graphit minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit in Graustufendarstellung. Dargestellt sind die Differenzen der FP-LMTO-Impulsdichte von Kheifets* et al. (a) *ohne und* (b) *mit Korrekturen sowie* (c) *die symmetrisierte experimentelle Differenz.*

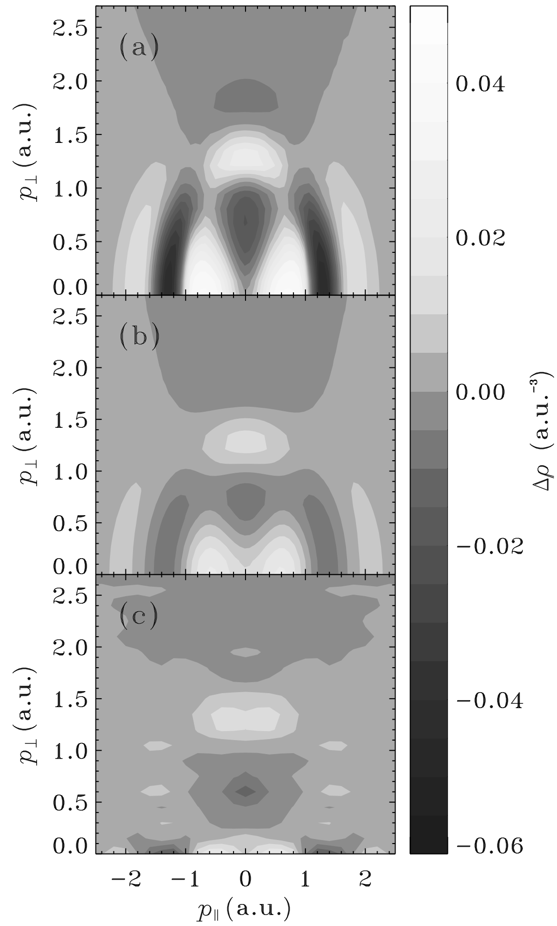


Abbildung 3.21: *Die Differenz* $\Delta\rho$ *der Elektronenimpulsdichte für ec-Graphit minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit in Graustufendarstellung. Dargestellt sind die Differenzen der MAPW-Impulsdichte von Bross* (a) *ohne und* (b) *mit Korrekturen sowie* (c) *die symmetrisierte experimentelle Differenz.*

symmetrisiert. Während die Differenzen von azimuthaler minus sphärischer Mittelung für die FP-LMTO- und die MAPW-Impulsdichte innerhalb des statistischen Fehlers eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, beschreibt die PP-Rechnung die Meßdaten wie bereits im Fall der absoluten Impulsverteilungen (siehe oben) deutlich schlechter. Die Schnitte in Abbildung 3.22(b) sowie 3.23(c) lassen zudem eine gewisse Bevorzugung der MAPW-Rechnung erkennen. Da die Zählrate ΔN für ein Bin der Breite $\Delta p_\perp$ mit $\Delta N \propto p_\perp \Delta p_\perp$ ansteigt,[‖] werden die Fehlerbalken zu größeren Impulsen $p_\perp$ hin kleiner. Entsprechend wird insbesondere das Maximum der Anisotropie bei $p_\perp \simeq 1.3$ a.u. in der

[‖]Dieser Zusammenhang gilt strenggenommen nur für unendlich große Detektoren; für eine endliche Nachweisfläche steigt ΔN etwas langsamer als proportional zu $p_\perp$ an und fällt schließlich wieder ab.

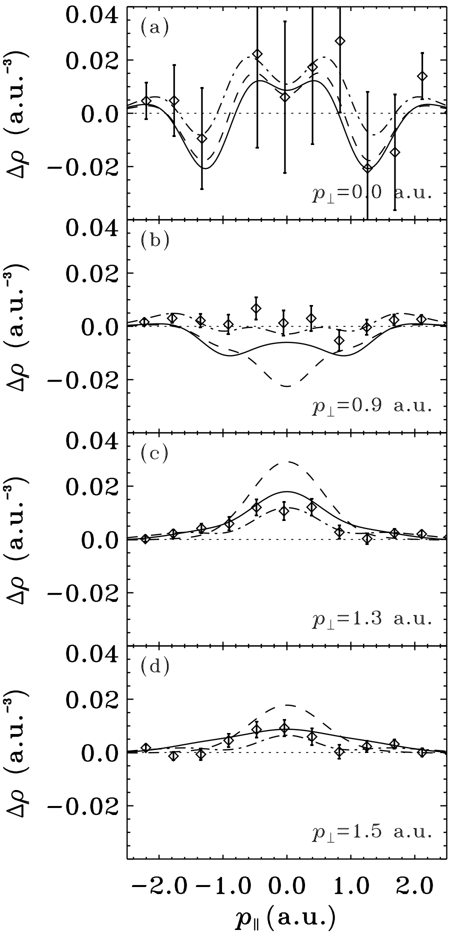


Abbildung 3.22: *Die Differenz* $\Delta\rho$ *der experimentellen Elektronenimpulsdichte für ec-Graphit minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit als Funktion von* $p_\parallel$ *für verschiedene Werte von* $p_\perp$*. Zum Vergleich ist die entsprechende Differenz für die FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) bzw. MAPW-Impulsdichte (strich-punktiert) dargestellt.*

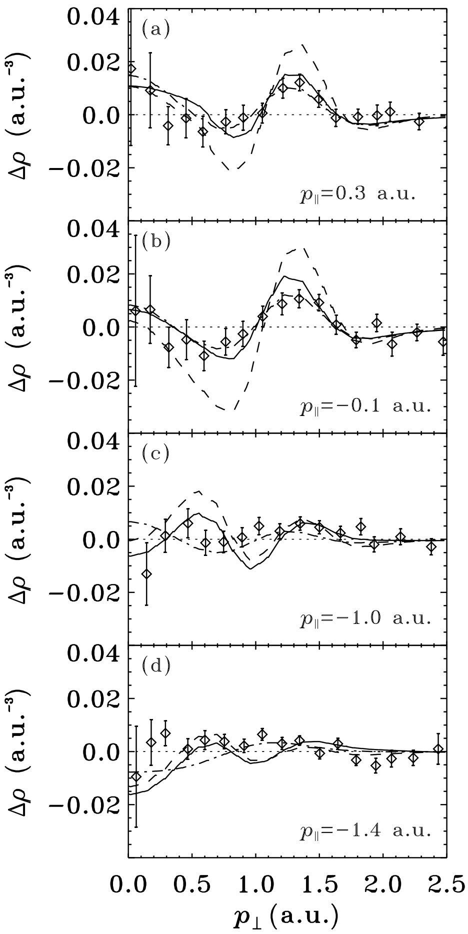


Abbildung 3.23: *Die Differenz* $\Delta\rho$ *der experimentellen Elektronenimpulsdichte für ec-Graphit minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit als Funktion von* $p_\perp$ *für verschiedene Werte von* $p_\parallel$*. Zum Vergleich ist die entsprechende Differenz für die FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) bzw. MAPW-Impulsdichte (strich-punktiert) dargestellt.*

experimentellen Differenz gut wiedergegeben (siehe Abbildungen 3.22(c) und (d) sowie 3.23(a) und (b)).

Neben dem Vergleich der Impulsverteilungen beider Graphitmodifikationen lassen sich Anisotropieeffekte auch an einer einzelnen Kohlenstoffolie studieren. Abbildung 3.24 zeigt die experimentelle Differenz $\rho(p_\parallel, p_\perp = 0) - \rho(p_\perp, p_\parallel = 0)$ für die ec-Graphitprobe im Vergleich mit den theoretischen Erwartungen. Während die Lage der Maxima und Minima in Experiment und Theorie gut übereinstimmt, zeigt sich im Intervall von 1.0 a.u. bis 1.5 a.u., also im Bereich der Flanken des Impulsverteilungsprofils, eine deutliche quantitative Abweichung. Für die beobachtete Diskrepanz gibt es prinzipiell zwei

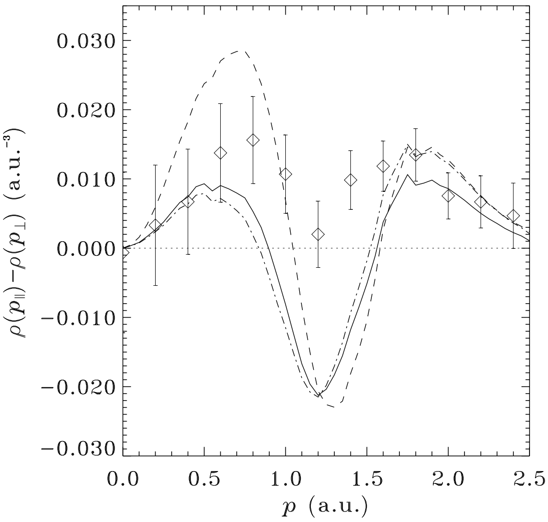


Abbildung 3.24: *Die experimentelle Differenz* $\rho(p_{\|}, p_{\perp} = 0) - \rho(p_{\perp}, p_{\|} = 0)$ *für die ec-Probe. Zum Vergleich ist die entsprechende Differenz für die FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) bzw. MAPW-Impulsdichte (strich-punktiert) dargestellt.*

Erklärungsansätze: Zum einen ist die genaue Form der Winkelverteilung der c-Achsen relativ zur Oberflächennormale der Proben unbekannt (vgl. Abschnitt 3.2.3), während bei der azimuthalen Mittelung von einer perfekten Ausrichtung der c-Achsen ausgegangen wird. Eine sehr breite Winkelverteilung führte jedoch zu einer deutlichen Abschwächung der experimentellen Differenzen in Abbildung 3.22 und 3.23 und stünde zudem im Widerspruch zu der Elektronenbeugungsaufnahme in Abbildung 3.7(b). Daher erscheint der zweite Ansatz wahrscheinlicher, daß die Korrekturverfahren für die Theoriedaten mit kleinen Fehlern behaftet sind, die sich richtungsabhängig unterschiedlich auswirken. Dafür spricht auch, daß die größte Abweichung bei $p \simeq 1.2$ a.u. gerade im Bereich der maximalen Flankensteigung der Impulsverteilung zu beobachten ist, in dem auch der Einfluß der Korrekturen am stärksten ist (vgl. Abbildung 3.17).

Koinzidente Comptonprofile

Wie in Abschnitt 1.3.3 erläutert wurde, kann man durch Integration der dreidimensionalen Impulsdichte $\rho(\mathbf{p})$ über die Impulskomponenten p_x und p_y senkrecht zum Streuvektor $\mathbf{q}_0$ das sogenannte *koinzidente* Comptonprofil $J_{\text{coinc}}(p_z)$ erlangen. Im Gegensatz zum klassi-

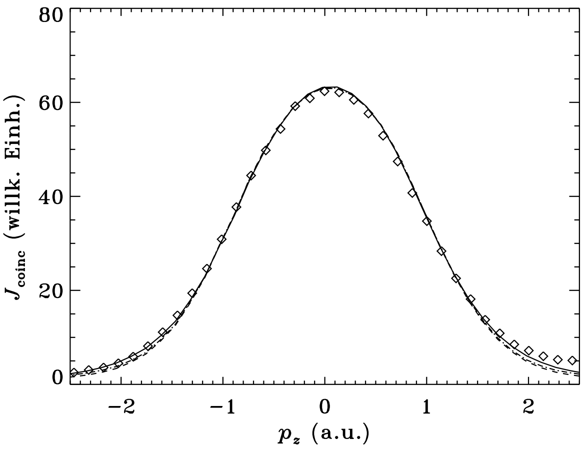


Abbildung 3.25: *Das koinzidente Comptonprofil* J_{coinc} *für lpa-Graphit als Funktion von* $p_z = p_{\|}$ *im Vergleich mit der FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) und MAPW-Rechnung (strich-punktiert). Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße.*

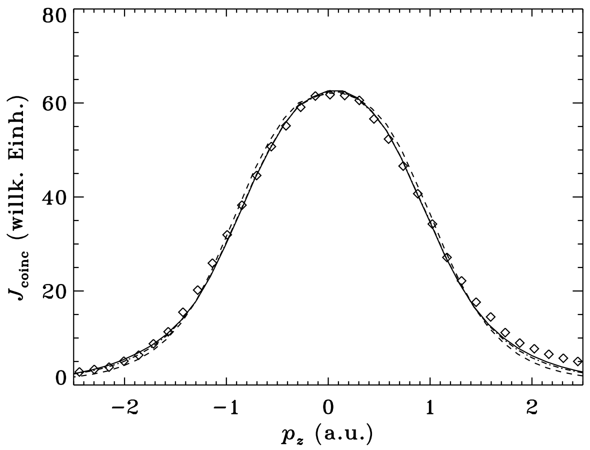


Abbildung 3.26: *Das koinzidente Comptonprofil J_{coinc} für ec-Graphit als Funktion von $p_z = p_{||}$ im Vergleich mit der FP-LMTO- (durchgezogen), PP- (gestrichelt) und MAPW-Rechnung (strich-punktiert). Der statistische Fehler ist kleiner als die Symbolgröße.*

schen Comptonprofil ist das Integrationsintervall auf die von den Detektoren überdeckte endliche Fläche im Impulsraum beschränkt, so daß der Beitrag der stark lokalisierten Rumpfelektronen mit einer entsprechend breiten Impulsverteilung unterdrückt wird. Die charakteristischen weit auslaufenden Flanken in einem klassischen Comptonprofil werden daher nicht beobachtet. Ein weiterer Vorteil ist, daß das koinzidente Comptonprofil aufgrund der experimentellen Koinzidenzbedingung bis auf den geringen Anteil zufälliger Koinzidenzereignisse untergrundfrei ist.

Abbildung 3.25 zeigt das resultierende koinzidente Comptonprofil für lpa-Graphit. Die Theoriedaten werden jeweils in gleicher Weise summiert, so daß die Normierung der experimentellen und theoretischen Impulsdichten erhalten bleibt. Im Gegensatz zur lpa-Impulsdichte in Abbildung 3.18(b) bzw. Abbildung 3.19(b) ergibt sich nun für alle drei Theorien eine ähnlich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Dies unterstreicht den erheblichen Informationsgewinn durch die (γ,eγ)-Methode gegenüber konventioneller Comptonspektroskopie bei der Untersuchung stark anisotroper Systeme. Die Abweichung der experimentellen Daten von der Theorie für $p_z \gtrsim 2$ a.u. resultiert aus einer entsprechenden detektorspezifischen Überhöhung der Zählrate auf der niederenergetischen Seite der gemessenen Photonenspektren. Der etwas flachere Verlauf der Meßdaten im Vergleich zur Theorie bei $p_z = 0$ wurde bereits in vorangegangenen (γ,eγ)-Messungen beobachtet [Kur97]. In Abbildung 3.26 ist das koinzidente Comptonprofil für die ec-Probe dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und FP-LMTO- bzw. MAPW-Theorie ist ähnlich gut wie in Abbildung 3.25. Die PP-Rechnung weist hingegen eine signifikante Abweichung in den Flanken des Comptonprofils auf.

3.4.2 Ergebnisse mit (e,2e)-Spektroskopie

Sowohl die lpa- als auch die ec-Folie aus der (γ,eγ)-Strahlzeit vom September 1997 wurden im Anschluß für (e,2e)-Messungen (vgl. Abschnitt 1.4.3) mit dem neu entwickelten, symmetrisch aufgebauten Spektrometer an der *Australian National University* in Canberra präpariert [STS$^+$00]. Ziel dieser Untersuchungen war ein quantitativer Vergleich beider Methoden, die teils vergleichbare Ergebnisse, teils ergänzende Resultate liefern. Als Referenz wurde zusätzlich eine dünne HOPG-Probe (*highly oriented pyrolytic graphite*)

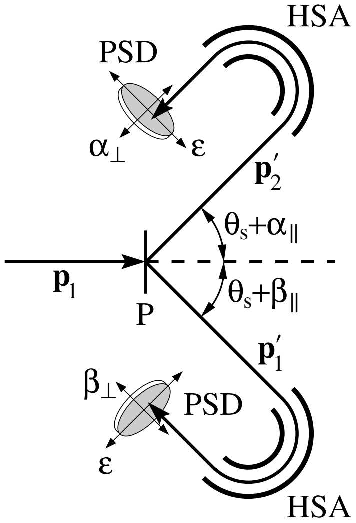


Abbildung 3.27: *Aufbau und Streugeometrie des symmetrisch aufgebauten* (e,2e)*-Spektrometers an der Australian National University. P: Probe, HSA: hemisphärische Elektronenanalysatoren, PSD: positionsempfindliche Detektoren (*channel plates*). Der Impuls* $\mathbf{p}_1$ *des einfallenden Elektrons definiert die* p_z*-Richtung des verwendeten kartesischen Koordinatensystems,* p_x *liegt in der Streuebene und* p_y *steht senkrecht dazu. Die Impulse der gestreuten Elektronen werden mit* $\mathbf{p}_1'$ *und* $\mathbf{p}_2'$ *bezeichnet.*

gemessen. HOPG besteht aus einer Vielzahl kleiner Graphiteinkristalle, deren c-Achsen nahezu parallel ausgerichtet sind, während die Basalebenen beliebig um die c-Achse gedreht sein können [VKW+98]. Die elektronische Struktur des HOPG-Films sollte also Ähnlichkeiten mit der ec-Folie aufweisen.

Die Herstellung der HOPG-Probe erfolgt zunächst durch Abspalten von HOPG-Schichten mit einem Klebefilm („*Scotch Tape Method*") [VSC+94]. Damit lassen sich Dicken von etwa 1 μm erreichen. Anschließend wird der HOPG-Film durch Plasmaätzen in einer Ar-O_2-Atmosphäre auf einer Fläche von der Größe des Strahlflecks im (e,2e)-Experiment (Durchmesser $\simeq 0.25$ mm) bis auf etwa 10 nm abgetragen. Dieser Prozeß beruht hauptsächlich auf der chemischen Reaktion von Sauerstoffionen, -atomen und -molekülen im angeregten Zustand mit dem Kohlenstoffilm. CO und CO_2-Moleküle entweichen von der Probenoberfläche und führen so zu der graduellen Ausdünnung des Films, ohne die Gitterpositionen der verbleibenden Atome zu verändern.

Das (e,2e)-Spektrometer

Abbildung 3.27 zeigt den Aufbau des (e,2e)-Spektrometers. Ein einfallendes 40 keV-Elektron** wird an einem gebundenen Elektron in der Probe gestreut. Die beiden Detektorsysteme für die emittierten Elektronen sind symmetrisch unter einem Streuwinkel von $\theta_s = 44.45°$ montiert; für diesen Winkel geht der Schnitt in der Impulsdichte durch den Punkt $\mathbf{p} = 0$. Die Abweichung des Streuwinkels θ_s von 45° beruht auf der Berücksichtigung der relativistischen Kinematik. Man beachte, daß eine Winkelungenauigkeit $\Delta\theta_s$ eine Unsicherheit in der Primärimpulskomponente $p_{\|}$ parallel zur Oberflächennormale der Probe von $\Delta p_{\|} = p_1 \Delta\theta_s$ bedeutet. Für $\Delta\theta_s = 0.55°$ und $p_1 = 55.2$ a.u. ($E_1 = 40$ keV) ergibt sich $\Delta p_{\|} = 0.53$ a.u. Der Unterschied im Ergebnis für $p_{\|}$ zwischen relativistischer und nichtrelativistischer Berechnung ist damit deutlich größer als die experimentelle Auflösung und darf daher nicht vernachlässigt werden. Ein wesentlicher Nachteil des (e,2e)-

**Dieser Wert war bei der Messung an der ec-Folie eingestellt, bei den Messungen an der lpa-Folie und der HOPG-Probe betrug die Primärenergie 50 keV.

Experiments im Vergleich mit der (γ,eγ)-Methode besteht darin, daß mit dem (e,2e)-Spektrometer nur eindimensionale Schnitte durch $\rho(\mathbf{p})$ gemessen werden können und somit nicht die vollständige dreidimensionale Impulsdichte erfaßt wird. Dadurch besteht eine systematische Unsicherheit bei der Bestimmung des Punktes $\mathbf{p} = 0$.

Die beiden Elektronen aus dem (e,2e)-Streuprozeß mit einer Energie von etwa 20 keV werden zunächst abgebremst und passieren danach jeweils einen hemisphärischen Elektronenanalysator mit einer Durchgangsenergie von 250 eV sowie einem Energiefenster von 50 eV. Der Teilchennachweis erfolgt schließlich mit zwei positionsempfindlichen Kanalplatten (*channel plates*). Ein Spaltsystem, das unter dem Winkel θ_s vor den Analysatoren angebracht ist, gewährleistet, daß Koinzidenzereignisse in horizontaler Richtung der Kanalplatten mit der Bindungsenergie ε korreliert sind, während die Ereignisse in vertikaler Richtung einem eindimensionalen Schnitt durch die sogenannte *spektrale* Impulsdichte $\rho(\varepsilon, \mathbf{p})$ nach Gleichung (1.45) in Richtung von $p_\perp \equiv p_y$, also senkrecht zur Oberflächennormale der Probe, entsprechen. Zwei Ablenkplattensysteme vor den Spalten erlauben zudem eine Variation des Winkels θ_s in der Streuebene um die kleinen Winkelelemente $\alpha_\|$ bzw. $\beta_\|$. Durch Einstellen der Winkel $\alpha_\|, \beta_\| \neq 0$ erfolgt die Festlegung der Impulskomponenten $p_\| \equiv p_z$, d. h. parallel zur Oberflächennormale der Probe, und p_x. Für $\alpha_\| = \beta_\|$ erhält man Schnitte mit $p_\| \neq 0$ und $p_x = 0$, für $\alpha_\| = -\beta_\|$ Schnitte mit $p_x \neq 0$ und $p_\| = 0$. Die Energieauflösung für die Bestimmung der Bindungsenergie $\varepsilon(p_\perp)$ ist $\simeq 1.5$ eV, die Impulsauflösung $\Delta p_\perp$ beträgt etwa 0.1 a.u. (FWHM). Bei einem Strahlstrom von 1 μA ($\simeq 2 \cdot 10^{13}$ Elektronen/s) ergibt sich eine koinzidente Zählrate von etwa 1 Hz.

Spektrale Impulsdichten

Wie in Abschnitt 3.1 erläutert wurde, wird das π-Band von Graphit durch die 2p_z-Elektronen hervorgerufen, welche senkrecht auf den Basalebenen stehen. Falls die c-Achsen

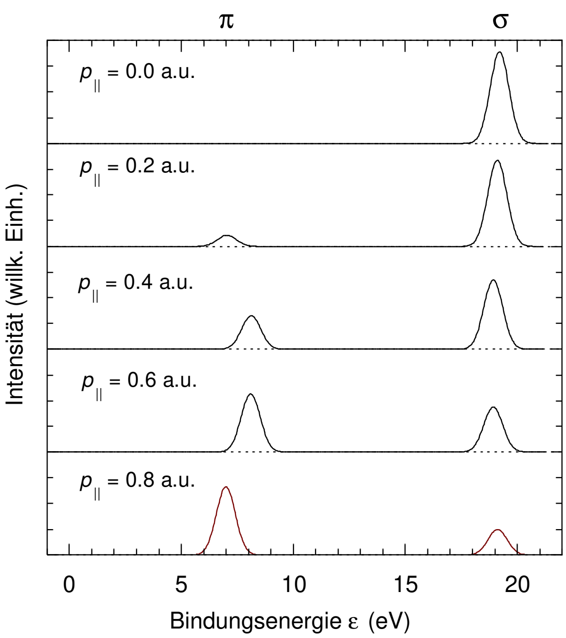


Abbildung 3.28: *Die spektrale Impulsdichte* $\rho(\varepsilon, \mathbf{p})$ *nach der FP-LMTO-Rechnung von Kheifets* et al. *in azimuthaler Mittelung als Funktion der Bindungsenergie* ε *für verschiedene Werte von* $p_\|$ *bei* $p_\perp = 0$. *Die Linien wurden auf 2 eV verbreitert, um die Energieauflösung sowie die Lebensdauerbreite aufgrund des Zerfalls des Zustands, der durch das plötzliche Entfernen des Elektrons erzeugt wird [VKW+99], zu simulieren.*

in der Probe parallel zur Oberflächennormale ausgerichtet sind, sollte das π-Band also für Schnitte mit $p_{\|} = 0$ nicht beobachtet werden, da das $2p_z$-Orbital in der Basalebene einen Knoten aufweist und die Impulsdichte somit gleich null ist. Mit ansteigenden Werten von $p_{\|}$ nimmt die Intensität des π-Bandes dann auf Kosten der σ-Intensität zu. Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.28 die spektrale Impulsdichte $\rho(\varepsilon, \mathbf{p})$ nach der FP-LMTO-Rechnung von Kheifets *et al.* in azimuthaler Mittelung für verschiedene Werte von $p_{\|}$ bei $p_{\perp} = 0$ gezeigt. Man erkennt, daß die π-Intensität ($\varepsilon \simeq 6$ eV) für

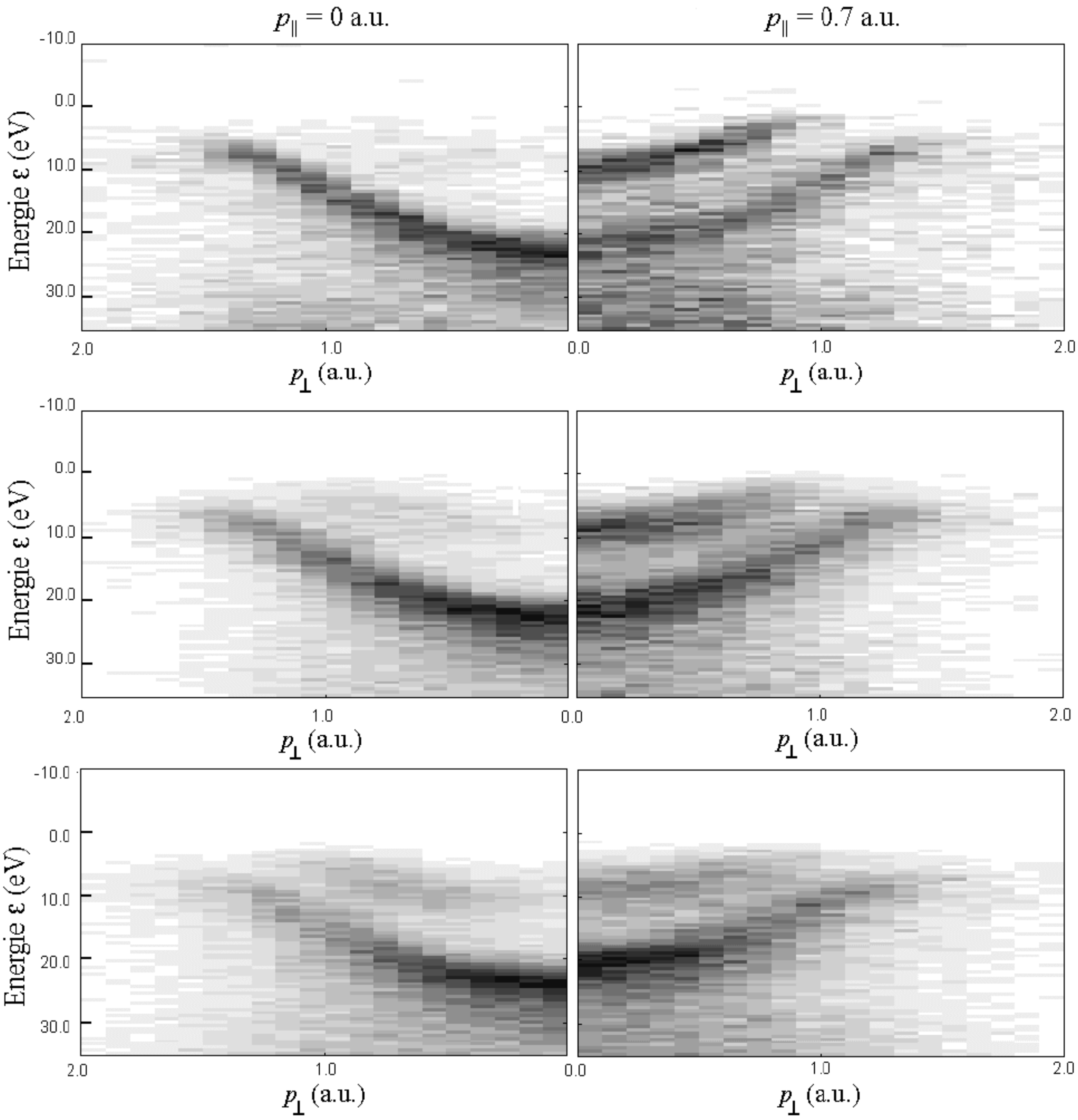


Abbildung 3.29: *Die gemessene spektrale Impulsdichte* $\rho(\varepsilon, \mathbf{p})$ *für HOPG (obere Reihe), ec-Graphit (mittlere Reihe) und lpa-Graphit (untere Reihe) als Funktion von* $p_{\perp}$ *und* ε *bei* $p_{\|} = 0$ *(linke Spalte) und* $p_{\|} = 0.7$ a.u. *(rechte Spalte). Die Intensität ist durch eine lineare Graustufenskala dargestellt; eine dunklere Färbung kennzeichnet eine höhere Intensität. Der Nullpunkt der Bindungsenergie* ε *entspricht dem Vakuumniveau.*

$p_{\|} = 0.6$ a.u. bereits die σ-Intensität ($\varepsilon \simeq 19$ eV) übertrifft.

In Abbildung 3.29 sind die gemessenen Intensitäten der spektralen Impulsdichte $\rho(\varepsilon, \mathbf{p})$ in der $(\varepsilon, p_{\perp})$-Ebene für die HOPG-Referenzprobe, die ec- und die lpa-Folie bei $p_{\|} = p_x = 0$ bzw. $p_{\|} = 0.7$ a.u., $p_x = 0$ dargestellt. Während man bei $p_{\|} = 0$ für den HOPG-Film nur σ-Intensität beobachtet, wird diese bei $p_{\|} = 0.7$ a.u. bereits von der π-Intensität übertroffen. Dies steht in Einklang mit der theoretischen Vorhersage in Abbildung 3.28. Für die ec-Folie beobachtet man erwartungsgemäß ein ähnliches Verhalten, jedoch ist dieses nicht so stark ausgeprägt. So zeigt sich auch bei $p_{\|} = 0$ eine schwache π-Intensität, und für $p_{\|} = 0.7$ a.u. hat das σ-Band noch immer ungefähr die gleiche Intensität wie das π-Band. Für die lpa-Folie ist die π-Intensität bei $p_{\|} = 0$ im Vergleich noch stärker ausgeprägt, und der Unterschied zu $p_{\|} = 0.7$ a.u. fällt deutlich geringer aus.

Um einen quantitativen Eindruck zu erlangen, sind in Abbildung 3.30 eindimensionale Schnitte durch die $(\varepsilon, p_{\perp})$-Ebenen aus Abbildung 3.29 für verschiedene Werte von $p_{\perp}$ und $p_{\|}$ dargestellt. Man erkennt die deutlich überhöhte Intensität oberhalb von 25 eV aufgrund der in Abschnitt 1.4.3 erwähnten inelastischen Streuung, die im wesentlichen auf Plasmonenanregung zurückzuführen ist. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis einer Entfaltungsprozedur nach Jones und Ritter [JR86]. Neben den in Abbildung 3.28

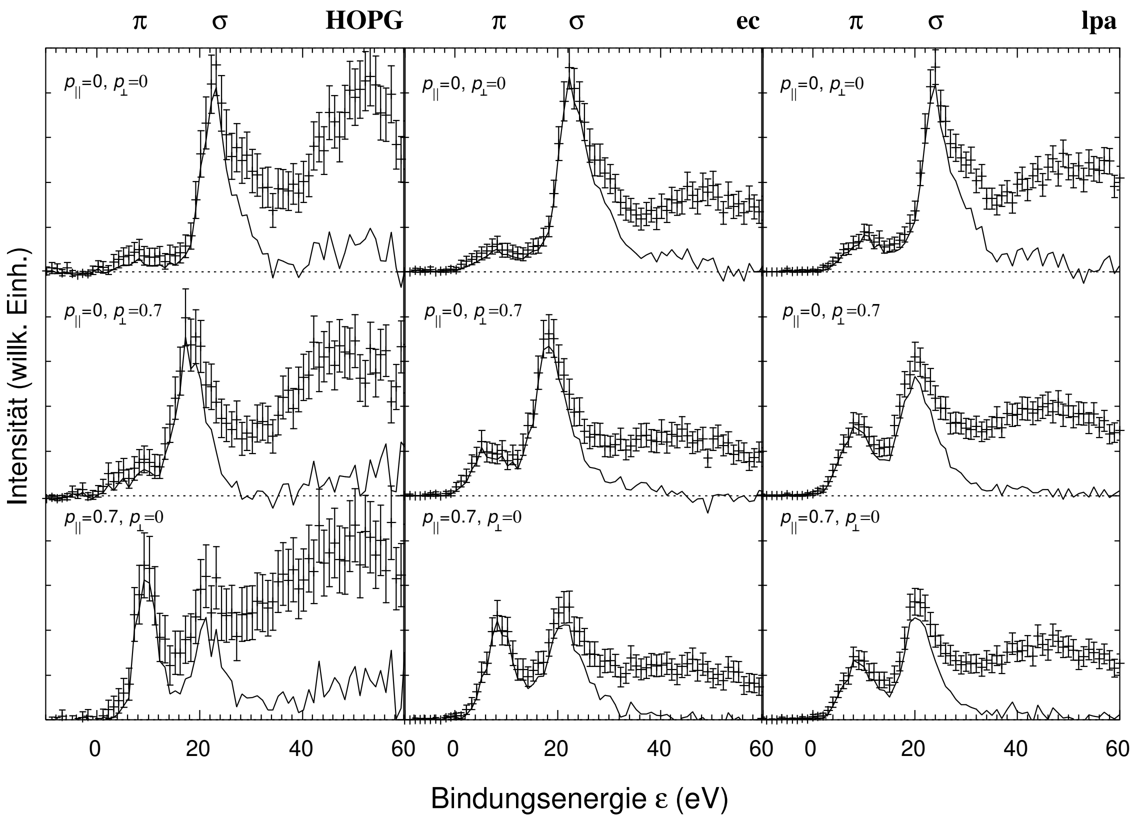


Abbildung 3.30: (e,2e)-*Energieverlustspektren bei verschiedenen Werten von* $p_{\perp}$ *und* $p_{\|}$ *für die HOPG-Probe (linke Spalte), die ec- (mittlere Spalte) sowie die lpa-Folie (rechte Spalte). Neben den Meßdaten sind die durch Entfaltung auf inelastische Vielfachstreuung korrigierten Daten als durchgezogene Linie eingetragen.*

dargestellten Verhältnissen der π- und σ-Intensitäten erwartet man für eine c-achsenorientierte Probe ferner, daß sie keine Energiedispersion entlang $p_{\|}$, also in ΓA-Richtung, aufweist (vgl. Abbildung 3.10). Auch dieses Kriterium wird sowohl von der HOPG- als auch von der ec-Folie erfüllt, während die lpa-Folie für größere Werte von $p_{\|}$ eine deutliche Dispersion zu niedrigeren Bindungsenergien zeigt. Man erkennt außerdem, daß das Verhältnis der π- und σ-Intensitäten in der lpa-Folie für $p_{\|} = 0$, $p_{\perp} = 0.7$ a.u. und $p_{\|} = 0.7$ a.u., $p_{\perp} = 0$ sehr gut übereinstimmt, wie dies für eine isotrope Verteilung der Kristallite erwartet wird. Die (e,2e)-Resultate bestätigen somit insgesamt die vorausgesetzte Orientierung der im $(\gamma$,e$\gamma)$-Experiment gemessenen Folien, jedoch erscheint die c-Achsenausrichtung der ec-Folie etwas schwächer ausgeprägt als für den HOPG-Film.

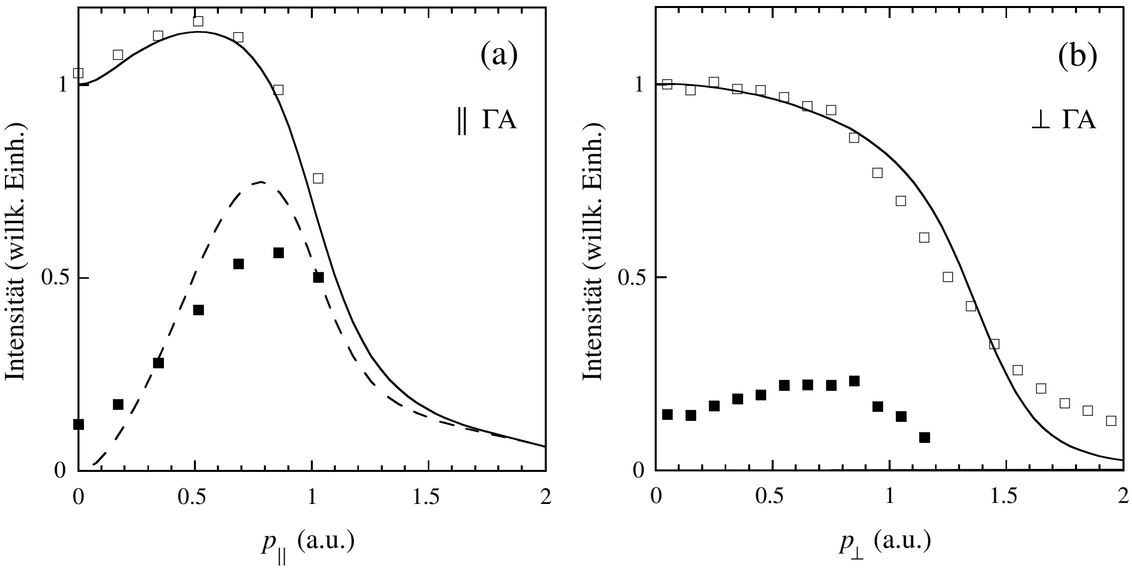


Abbildung 3.31: *Gesamtimpulsdichte ($\sigma + \pi$; offene Quadrate) und π-Elektronenimpulsdichte (geschlossene Quadrate) für HOPG* (a) *in* ΓA-*Richtung und* (b) *senkrecht dazu. Die durchgezogene Linie zeigt die FP-LMTO-Valenzimpulsdichte von Kheifets* et al. *und die gestrichelte Linie ist die dazugehörige π-Elektronenimpulsdichte.*

Aus den (e,2e)-Spektren lassen sich durch Integration über die Bindungsenergie ε nach Gleichung (1.46) auch die Impulsdichten der Valenzelektronen bestimmen, so daß ein direkter Vergleich mit dem $(\gamma$,e$\gamma)$-Experiment möglich wird. Dazu muß zunächst der Plasmonenbeitrag in den Spektren wie in Abbildung 3.30 gezeigt durch Entfaltung entfernt werden, um eine wohldefinierte obere Integrationsgrenze zu erhalten. Die Integration selbst wird schließlich im Intervall von 0 bis 40 eV durchgeführt. Abbildung 3.31 zeigt das entsprechende Ergebnis für zwei Messungen an der HOPG-Probe entlang $p_{\|}$ für $p_{\perp} = 0$, d. h. in ΓA-Richtung, bzw. entlang $p_{\perp}$ für $p_{\|} = 0$ (vgl. Abbildung 3.29, links oben). Ergänzend ist ein Versuch dargestellt, separat die Impulsdichte der π-Elektronen zu erhalten. Dazu wird visuell die Dispersion der ansteigenden Flanke des σ-Bandes bestimmt und das Integral von 0 bis zu dieser Grenze als π-Elektronenimpulsdichte definiert. In Anbetracht der fehlenden Korrektur auf elastische Vielfachstreuung und experimentelle Auflösung erscheint die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie zufriedenstellend. Man beachte, daß für den Schnitt entlang $p_{\perp}$ kein π-Beitrag erwartet wird. Die beobachtete π-Intensität in dieser Richtung wird somit (e,2e)-Ereignissen zugeschrieben, bei denen ein einfallendes oder emittiertes Elektron elastisch gestreut wurde.

Abbildung 3.32 zeigt die Gesamtimpulsdichte der Valenzelektronen für HOPG aus Abbildung 3.31(b) im Vergleich mit der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit (vgl. Abbildung 3.29, links unten) entlang $p_\perp$ für $p_{||} = 0$. Das Ziel war, die erwartete Anisotropie in der Differenz der azimuthal gemittelten minus der sphärisch gemittelten Impulsdichte zu bestätigen (vgl. Abbildung 3.23(b)). Die Theoriedaten wurden hierbei mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren auf elastische Vielfachstreuung korrigiert und

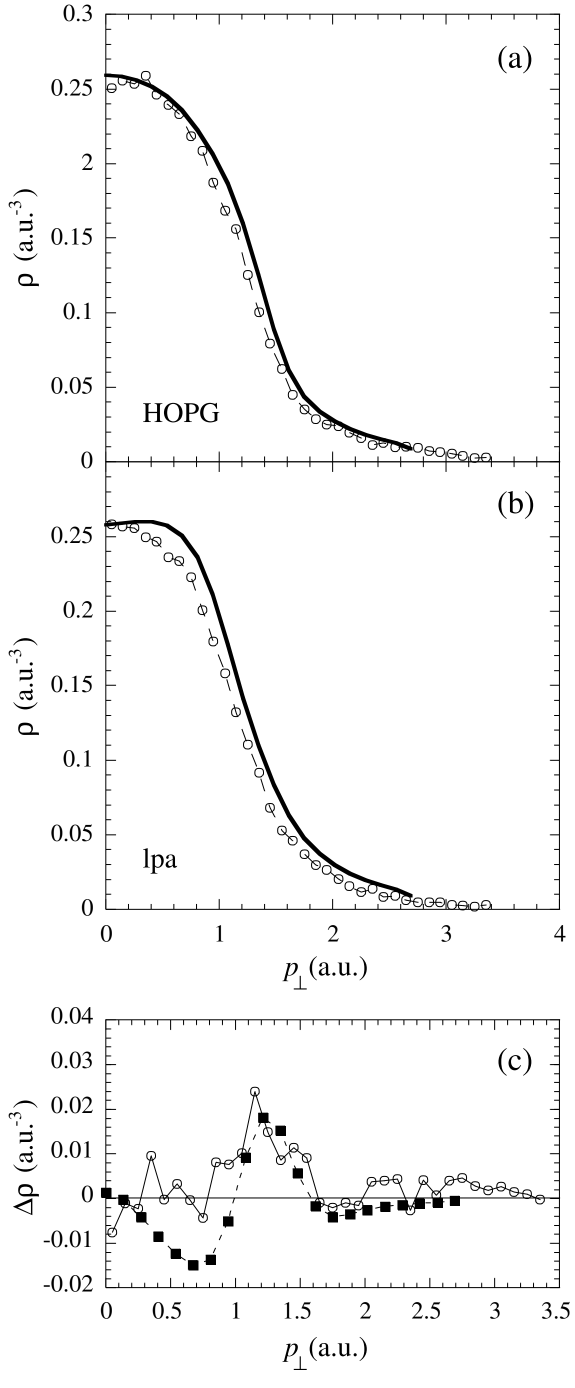


Abbildung 3.32: *Vergleich der gemessenen Valenzimpulsdichten (offene Kreise) für* (a) *den HOPG-Film und* (b) *die lpa-Folie. Die durchgezogene Linie zeigt die FP-LMTO-Valenzimpulsdichte von Kheifets* et al. *nach Überfaltung mit der experimentellen Auflösung und Korrektur auf elastische Vielfachstreuung. Die experimentellen Datenpunkte sind zur Hervorhebung durch gestrichelte Linien verbunden. Bild* (c) *zeigt die Differenz von* (a) *minus* (b) *für die experimentellen Daten (offene Kreise bzw. durchgezogene Linie) und die FP-LMTO-Rechnung (geschlossene Quadrate bzw. gestrichelte Linie). Man erkennt das charakteristische Maximum in der Differenz bei* $p_\perp \simeq 1.3$ a.u. *(vgl. Abbildung 3.23(b)).*

anschließend mit der experimentellen Auflösung überfaltet. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in Abbildung 3.32(a) ist daher deutlich besser als in Abbildung 3.31(b). Da mit der (e,2e)-Methode nicht die vollständige Impulsdichte, sondern nur ein Schnitt durch den Impulsraum gemessen wird, wurde statt einer *globalen* Normierung wie im (γ,eγ)-Experiment eine Anpassung von Theorie und Experiment auf die gleiche Intensität bei kleinen Impulsbeträgen durchgeführt. Die resultierende Impulsverteilung für lpa-Graphit in Abbildung 3.32(b) ist das (e,2e)-Analogon zu dem in Abbildung 3.19(b) dargestellten Schnitt durch die Elektronenimpulsdichte, wobei dieser einen kleinen Beitrag durch die Rumpfelektronen enthält. Abbildung 3.32(c) zeigt die Differenz der Valenzimpulsdichte für HOPG minus der entsprechenden Verteilung für lpa-Graphit. Man erkennt wie in den (γ,eγ)-Messungen ein charakteristisches Maximum bei $p_\perp \simeq 1.3$ a.u. (vgl. Abbildung 3.23(b)).

Legierungseinfluß auf die Impulsdichte im Cu-Ni-System 4

Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der Legierungsbildung auf die elektronische Struktur im Kupfer-Nickel-System mit (γ,eγ)-Spektroskopie untersucht. Dazu wird die Differenz zwischen der Impulsdichte eines Kupfer-Nickel-Schichtsystems und einer Kupfer-Nickel-Legierung (Cu_xNi_{1-x}) gleicher relativer Zusammensetzung und Flächenbelegung betrachtet. Die Legierung wird zu diesem Zweck aus dem Schichtsystem durch Interdiffusion hergestellt. Durch die nahezu identischen Eigenschaften ist gewährleistet, daß beobachtete Unterschiede in der Impulsdichte im wesentlichen auf Legierungseffekte zurückzuführen sind und nicht auf den Einfluß der Vielfachstreuung, der sich bei der Differenzbildung in guter Näherung aufhebt. In zwei Messungen mit dem Spektrometer am Meßplatz PETRA 2 wurden als Proben Cu-Ni-Systeme mit einem Kupferanteil $x = 0.75$ bzw. $x = 0.50$ verwendet.

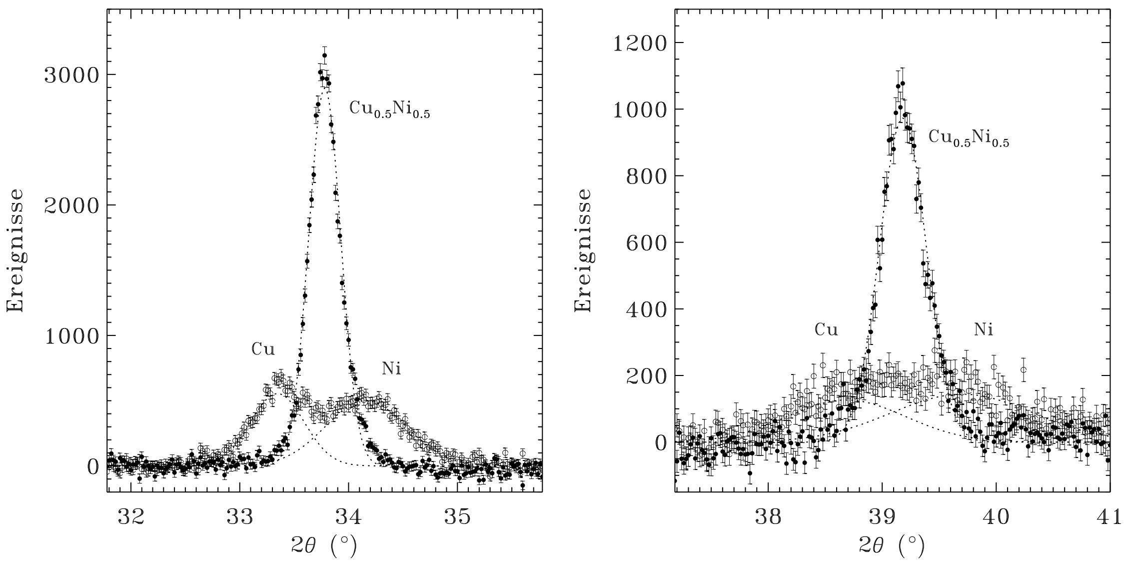
Kupfer-Nickel-Legierungen gelten als Prototyp ungeordneter fcc-Legierungen. Sie sind über den gesamten Bereich ihrer Zusammensetzung lückenlos mischbar. Die Abweichung der Gitterkonstanten von Kupfer und Nickel beträgt 2 %, der Unterschied in der Dichte sogar nur 0.3 % [Pea58], so daß eine Änderung in der elektronischen Struktur nicht durch geometrische Effekte überlagert wird. Für Cu_xNi_{1-x}-Legierungen existieren daher zur Impulsdichte sowohl zahlreiche theoretische Arbeiten [Ban78, Ban79, GTG81] als auch experimentelle Studien wie z. B. Untersuchungen der Fermiflächen mit Positronenannihilation [TNKD71, NKTD72, HSH74]. Benedek *et al.* [BPM$^+$85] führten Messungen der Impulsverteilung mit konventioneller Comptonspektroskopie im Bereich von $x = 0.40$ bis $x = 0.65$ sowie für $x = 0$ und $x = 1$ durch. Bansil *et al.* [BKA$^+$98] stellten experimentelle und theoretische Comptonprofile für $x = 0.25$ vor.

4.1 Herstellung und Charakterisierung der Proben

Kupfer- oder Nickelfolien, deren Dicke in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge für die inkohärente elastische Streuung von 70 keV-Elektronen liegt ($\simeq$ 13 nm), lassen sich mit einem dem Strahlfleck angepaßten Durchmesser von einigen mm nicht freitragend herstellen. Daher werden als Probensubstrat Kohlenstoffolien mit einer Flächenbelegung von 8 μg/cm^2 ($\simeq$ 35 nm) verwendet, die durch thermische Verdampfung und Kondensation hergestellt wurden (vgl. Abschnitt 3.2.1). Als Probenträger dient ein Rahmen aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von etwa 10 mm. Auf die Trägerfolien wird mit einer Rate von jeweils 0.5 nm/s zuerst die Kupfer- und anschließend die Nickelschicht aufgedampft. Die Produktion der Proben sowie die Temperaturbehandlung zur Legierungsbildung erfolgten am Targetlabor der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Für die (γ,eγ)-Messungen wurden zwei Serien hergestellt: In der ersten Produktionsreihe mit $x = 0.75$ betrugen die Flächenbelegungen 30 μg/cm^2 für Kupfer und 10 μg/cm^2 für Nickel, was bei einer Dichte von 8.93 g/cm^3 bzw. 8.91 g/cm^3 einer Schichtdicke von 33 nm bzw. 11 nm entspricht. In der zweiten Serie mit $x = 0.50$ betrugen die Flächenbelegungen der Konstituenten jeweils 20 μg/cm^2, entsprechend einer Schichtdicke von jeweils 22 nm. Jeder Arbeitsschritt, d. h. die Verdampfung und Kondensation der Kohlenstoffolien sowie das Aufdampfen der Kupfer- bzw. Nickelschichten, wird für alle Folien einer Serie synchron durchgeführt; dies gewährleistet eine weitgehend identische relative Zusammensetzung und Flächenbelegung der Folien. Jeweils die Hälfte der Folien aus einer Produktionsreihe wurde anschließend einer Temperaturbehandlung zur Legierungsbildung ausgesetzt.

Das sogenannte *Tempern* der Folien wurde unter Hochvakuumbedingungen ($\simeq 10^{-9}$ mbar) bei einer Temperatur von 500 °C durchgeführt. Die Dauer der Behandlung betrug jeweils 1 Stunde. Almazouzi *et al.* [AMNN96] geben für die Diffusion von Nickel



(a) *(1 1 1)-Reflex* (b) *(0 0 2)-Reflex*

Abbildung 4.1: *Diffraktogramm des Cu-Ni-Schichtsystems mit* $x = 0.50$ *(offene Kreise) und der* $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$*-Legierung (gefüllte Kreise). Dargestellt sind jeweils* (a) *die (1 1 1)- und* (b) *die (0 0 2)-Reflexe der Konstituenten. Die punktierten Linien zeigen die angepaßten Gaußverteilungen. Die Messung wurde mit dem hochauflösenden Pulverdiffraktometer am Meßplatz B 2 am HASYLAB in Debye-Scherrer-Geometrie bei einer Wellenlänge von* 1.19877 Å *[Ehr99] durchgeführt.*

in Kupfer folgenden Diffusionkoeffizienten an:

$$D_{\mathrm{Ni}} = \left(0.62^{+0.31}_{-0.21}\right) \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-2.32 \pm 0.025\,\mathrm{eV}/k_B T\right)\,\mathrm{m}^2\,\mathrm{s}^{-1}\ , \tag{4.1}$$

wobei k_B die Boltzmannkonstante und T die Temperatur ist. Damit folgt für die Dauer des Heizens t eine charakteristische Diffusionslänge $L = 2\sqrt{Dt} \simeq 26\,\mathrm{nm}$. Die Diffusionslänge L, die den mittleren von den diffundierenden Teilchen zurückgelegten Weg beschreibt [She63], liegt also in der Größenordnung der Schichtdicken. Man beachte, daß Almazouzi *et al.* ihre Ergebnisse für Messungen an einkristallinem Kupfer gewonnen haben, während die im (γ,eγ)-Experiment verwendeten Proben polykristalline Folien sind und somit zahlreiche Defekte wie Korngrenzen und Versetzungen aufweisen. Die Diffusion entlang solcher Defekte verläuft um Größenordnungen schneller ab als in perfekten Einkristallen [LCH83, VPH88, JBJ86], so daß der Diffusionkoeffizient nach Almazouzi *et al.* lediglich eine Untergrenze darstellt.

Um die vollständige Durchmischung der Kupfer- und Nickelschichten zu überprüfen, wurden die im Experiment eingesetzten Folien mit dem hochauflösenden Pulverdiffraktometer am Meßplatz B 2 [LPMF93] am HASYLAB bei einer Wellenlänge von 1.19877 Å untersucht. Die Folien wurden dazu auf einem rotierenden Probenhalter in Debye-Scherrer-Geometrie montiert. Abbildung 4.1 zeigt die gemessene Intensität als Funktion des Beugungswinkels θ für das Cu-Ni-Schichtsystem mit $x = 0.50$ sowie die entsprechende temperaturbehandelte Folie. Dargestellt sind die (1 1 1)- und (0 0 2)-Reflexe der Konstituenten. Die Maxima der angepaßten Gaußprofile für den Cu-Konstituenten des Schichtsystems liegen bei $33.346° \pm 0.011°$ bzw. $38.686° \pm 0.089°$. Umgerechnet in den Gitterparameter bedeutet dies $a_{\mathrm{Cu}} = (3.618 \pm 0.001)$ Å bzw. $a_{\mathrm{Cu}} = (3.619 \pm 0.008)$ Å. Der Literaturwert beträgt $a_{\mathrm{Cu}} = 3.615$ Å [Wyc63]. Die gemessene Gitterkonstante ist also etwas größer, was aufgrund der im allgemeinen geringeren Dichte bei aufgedampften Schichten plausibel erscheint. Für den Ni-Konstituenten erhält man ein analoges Ergebnis. Die gemessenen Gitterparameter betragen $a_{\mathrm{Ni}} = (3.535 \pm 0.002)$ Å für den (1 1 1)-Reflex und $a_{\mathrm{Ni}} = (3.530 \pm 0.013)$ Å für den (0 0 2)-Reflex gegenüber einem etwas kleineren Literaturwert von $a_{\mathrm{Ni}} = 3.525$ Å. Für eine $\mathrm{Cu}_x\mathrm{Ni}_{1-x}$-Legierung verläuft die Gitterkonstante in guter Näherung linear zwischen den entsprechenden Parametern der Konstituenten [Col56]. Für die temperaturbehandelte Probe mit $x = 0.50$ erwartet man den Wert $a_{0.50} = 3.565$ Å. Die gemessenen Gitterparameter betragen hier $a_{0.50} = (3.573 \pm 0.001)$ Å bzw. $a_{0.50} = (3.575 \pm 0.001)$ Å. Unter der Annahme, daß auch diese Werte aufgrund der geringeren Dichte um 0.1–0.2 % zu groß sind, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert, so daß von einer vollständigen Legierungsbildung in der temperaturbehandelten Probe ausgegangen werden kann.

Zwei Proben mit $x = 0.50$, die unter identischen Bedingungen präpariert wurden, wurden außerdem mit der SIMS-Methode (*secondary ion mass spectroscopy*) untersucht [MTS⁺99a]. Dabei werden die Atome in der Probe durch sogenanntes *Sputtern* ionisiert, und die aus der Probe herausgeschlagenen Ionen werden mit einem Massenspektrometer analysiert [MN82]. Durch das langsame Abtragen der Atome in der Probe kann so ein Tiefenprofil der atomaren Zusammensetzung erstellt werden. Die gemessenen Profile sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Während die Maxima für das Cu-Ni-System klar getrennt sind, beobachtet man für die Legierung innerhalb der experimentellen Genauigkeit

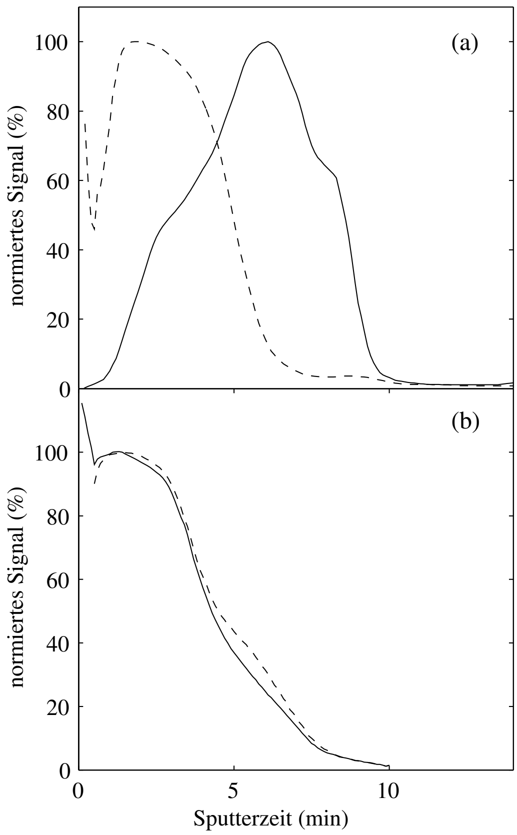


Abbildung 4.2: *Die SIMS-Tiefenprofile* (a) *des Cu-Ni-Schichtsystems mit* $x = 0.50$ *und* (b) *der entsprechenden* $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$*-Legierung. Dargestellt ist die Konzentration von Kupfer (durchgezogen) bzw. Nickel (gestrichelt) als Funktion der Sputterzeit, die der Tiefe in der Probe entspricht.*

identische Profile. Das Überlappen der beiden Kurven in Abbildung 4.2(a) beruht nicht auf einer Durchmischung der Konstituenten, sondern auf der Variation der Schichtdicken innerhalb des Strahlflecks von $150 \times 150\,\mu\mathrm{m}^2$. Im Gegensatz zur oben vorgestellten Untersuchung der Proben mit Röntgenbeugung kann die SIMS-Methode auf der Größenskala des Strahlflecks jedoch nicht mit Bestimmtheit zwischen echter Legierungsbildung und Korngrenzendiffusion unterscheiden.

Die Zusammensetzung der Folien wurde zudem für identisch hergestellte Proben mit $x = 0.50$ mit der ERDA-Technik (*elastic recoil detection analysis*) am Münchener Schwerionenbeschleuniger [ADD$^+$96] untersucht. Dabei werden Atome der Konstituenten durch den Beschuß mit 150 MeV Au-Ionen aus dem Probenmaterial herausgeschlagen und die Rückstoßionen mit einer Ionisationskammer nach Energie E und Kernladungszahl Z analysiert. Letztere wird dabei durch den spezifischen Energieverlust ΔE der Ionen in der Kammer nach der Bethe-Bloch-Formel ($\Delta E \propto Z^2$) bestimmt. Die genaue Kenntnis des relevanten Rutherford-Wirkungsquerschnitts erlaubt eine quantitative Analyse der Kontamination mit leichten Elementen. Im Cu-Ni-Schichtsystem zeigt sich eine leichte Verunreinigung mit Sauerstoff (7 at. %) und Stickstoff (5 at. %), die durch die Temperaturbehandlung bei der Legierungsbildung weiter reduziert wird. Die relativen Kupfer- und Nickelanteile stimmen in der Größenordnung von 1 % überein. Dies steht in Einklang mit dem Ergebnis aus einer Röntgenfluoreszenzanalyse dieser Proben, die den Nennwert für die relative Zusammensetzung der Folien innerhalb von 2 % bestätigt.

Das Problem der kurzreichweitigen Clusterbildung in Cu_xNi_{1-x}-Legierungen wurde unter anderem von Mozer *et al.* [MKM68] mit diffuser Neutronenstreuung untersucht. Die

Messungen zeigen eine geringfügige Tendenz der Kupfer- und Nickelatome in einer Legierung, ein Nachbaratom der gleichen Sorte gegenüber einer statistischen Verteilung der Atome zu bevorzugen. Außerhalb der Schale der nächsten Nachbarn ist die Anordnung jedoch im wesentlichen zufällig. Für die Konfiguration mit $x = 0.5$ und eine Legierungstemperatur von 550 °C wurde die Wahrscheinlichkeit, ein Nachbaratom der gleichen Sorte anzutreffen, zu 0.56 statt 0.50 für eine ideal ungeordnete Legierung bestimmt. Der Einfluß der Clusterbildung ist somit vernachlässigbar.

Zusammengefaßt lassen diese Ergebnisse den Schluß zu, daß eine Temperaturbehandlung der Proben unter den eingangs erwähnten Bedingungen zu einer vollständigen Interdiffusion der Konstituenten und einer weitgehend homogenen Legierung führt.

4.2 Theoretische Impulsdichten

Die Gültigkeit der Blochschen Theorie der Elektronen in einem perfekten Kristall hängt maßgeblich von der Existenz einer langreichweitigen Ordnung des Systems ab (vgl. Abschnitt 1.1.1). Daher kann diese Theorie nicht direkt auf ungeordnete Legierungen angewendet werden, in denen die Atome der Konstituenten A und B statistisch auf die Gitterplätze verteilt sind und die Translationssymmetrie somit gebrochen ist. Ein Einblick in die elektronischen Eigenschaften der Legierung im statistischen Mittel läßt sich jedoch gewinnen, indem man das ungeordnete System durch ein *geordnetes* System mit geeigneten *effektiven* Atomen ersetzt. Die Wahl der effektiven Atome erfolgt in einer Reihe von Näherungen die als *Single-Site*-Näherungen bezeichnet werden [Ban93]: Die einfachste ist die sogenannte *Virtual-Crystal*-Näherung (VCA), in welcher der Mittelwert der Potentiale von A und B als neues effektives Potential eingeführt wird; in der *Average-t-Matrix*-Näherung (ATA) werden außerdem die t-Matrizen von A und B gemittelt; und mit der *Coherent-Phase*-Näherung (CPA) wird schließlich die Forderung nach

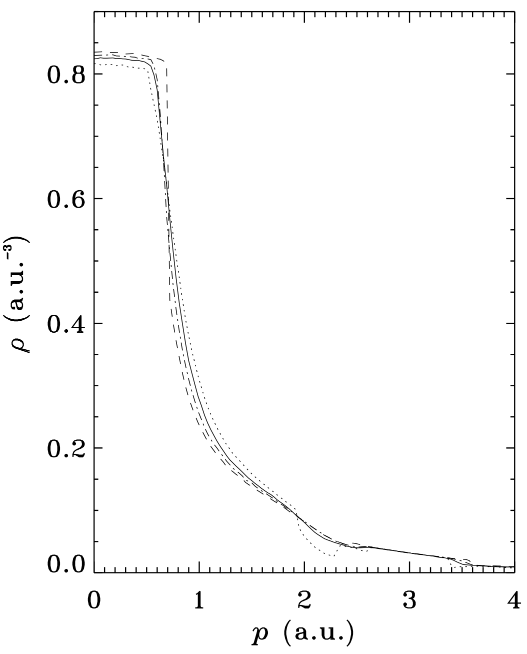
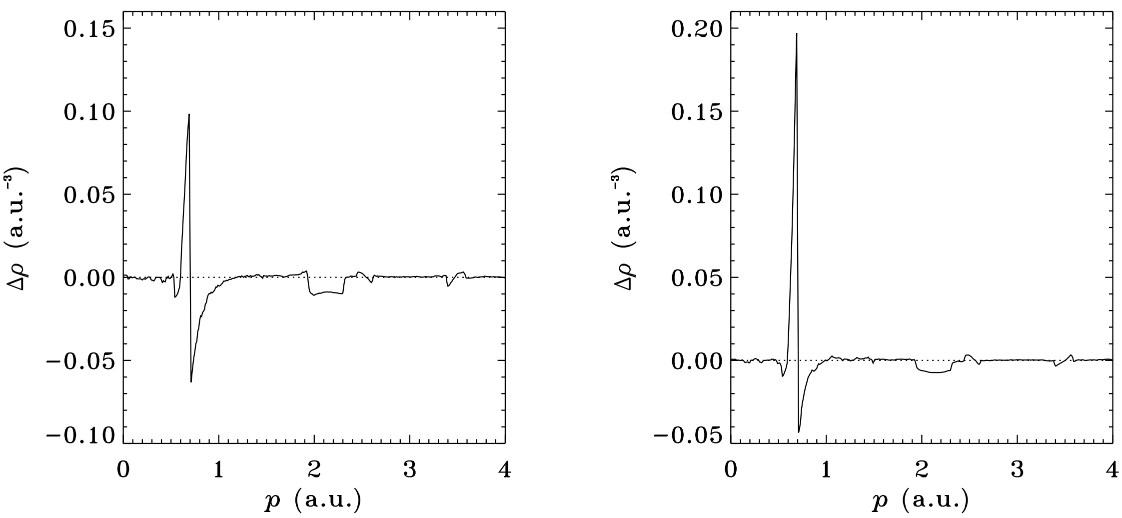


Abbildung 4.3: *Die sphärisch gemittelte KKR-CPA-Impulsdichte nach Bansil* et al. *[BRMS81] als Funktion des Impulses p für die Legierungen* $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$ *(durchgezogen) und* $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$ *(strich-punktiert) im Vergleich mit KKR-Rechnungen für die reinen Elemente Kupfer (gestrichelt) und Nickel (punktiert).*

Selbstkonsistenz eingeführt. Die Berechnung der Bandstruktur erfolgt im Formalismus der Korringa-Kohn-Rostoker-Methode [Kor47, KR54], weshalb zusammenfassend von KKR-CPA-Rechnungen gesprochen wird.

Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse einer relativistischen KKR-CPA-Rechnung von Bansil *et al.* [BRMS81] für die Legierungen $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$ und $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$ im Vergleich mit KKR-Rechnungen für die reinen Elemente Kupfer und Nickel [MB79]. Die sphärische Mittelung der Kurven wurde mit der Methode spezieller Richtungen durchgeführt [Ban75]. Im Gegensatz zu den einleitend erwähnten theoretischen Arbeiten, die nur für paramagnetische Legierungen anwendbar sind, berücksichtigt diese Rechnung auch das ferromagnetische Verhalten Ni-reicher Legierungen. Die Konsistenz der verwendeten Rechnungen wurde mit einem Vergleich der KKR-CPA-Ergebnisse für $x = 0.005$ und $x = 0.995$ mit den KKR-Rechnungen für Ni bzw. Cu überprüft [BPM+85]. Die ausgeprägte Diskontinuität der Impulsdichte von Kupfer an der Fermikante bei 0.7 a.u. ist in den Impulsdichten der Legierungen stark abgerundet. Die Ursache hierfür liegt in einer „Verschmierung“ der Bänder im ungeordneten System [BM84].



(a) $x = 0.50$ (b) $x = 0.75$

Abbildung 4.4: *Die theoretische Differenz* $\Delta\rho$ *nach Gleichung* (4.2) *für die in Abbildung 4.3 gezeigten Impulsdichten* (a) *für Proben mit* $x = 0.50$ *und* (b) *für Proben mit* $x = 0.75$.

Im (γ,eγ)-Experiment soll die Differenz $\Delta\rho$ zwischen der Impulsdichte eines Kupfer-Nickel-Schichtsystems mit dem Kupferanteil x und der entsprechenden Legierung Cu_xNi_{1-x} gemessen werden. Es gilt

$$\Delta\rho = x \cdot \rho_{Cu} + (1-x) \cdot \rho_{Ni} - \rho_{Cu_xNi_{1-x}} \,. \tag{4.2}$$

Dabei werden im folgenden für die Impulsdichten ρ_{Cu} von Kupfer und ρ_{Ni} von Nickel sowie für die Impulsdichte der Legierung $\rho_{Cu_xNi_{1-x}}$ die Werte aus Abbildung 4.3 verwendet.

Die Ergebnisse für $x = 0.50$ und $x = 0.75$ sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Neben der erwähnten Diskontinuität an der Fermikante erkennt man ein Minimum bei 2 a.u., das auf das Verhalten von ρ_{Ni} zurückgeht (vgl. Abbildung 4.3).

4.3 Experimentelle Resultate

In Tabelle 4.1 sind die experimentellen Parameter für die durchgeführten (γ,eγ)-Messungen am Cu-Ni-System zusammengefaßt. Das Cu-Ni-Schichtsystem mit $x = 0.75$ sowie die entsprechende Legierung $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$ wurden im April 1998 gemessen, die Untersuchungen am Schichtsystem mit $x = 0.50$ sowie an der Legierung $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$ fanden im Januar 1999 statt. Während bei der ersten Messung für die legierte Probe eine vorbehandelte Folie aus der gleichen Produktionsserie verwendet wurde, wurde die zweite Messung nach Abschluß der Datensammlung für die unbehandelte Probe unterbrochen, um diese Probe einer Temperaturbehandlung zu unterziehen. So konnte die *selbe* Folie nach der Legierungsbildung noch einmal gemessen werden, wodurch naturgemäß eine

Messung	Apr. 1998	Jan. 1999
Probe	$Cu_{0.75}Ni_{0.25}$	$Cu_{0.50}Ni_{0.50}$
primäre Photonenenergie ω (keV)	179.9	187.6
primäre Energiebreite σ_ω (eV)	459	302
Streuwinkel θ	150.7°	150.5°
sekundäre Photonenenergie ω'_0 (keV)	108.4	111.2
Energieauflösung $\sigma_{\omega'}$ (eV)	331	337
Energieübertrag Ω_0 (keV)	71.5	76.3
Impulsübertrag q_0 (a.u.)	75.0	77.6
Emissionswinkel ϕ_0	10.9°	10.9°
Impulsauflösung $\sigma_\mathbf{p}$ (a.u.)	$(0.13, 0.13, 0.30)$	$(0.13, 0.13, 0.28)$
Granularität im Photonenzweig g_γ (a.u.)	0.26	0.27
Granularität im Elektronenzweig g_e (a.u.)	0.49	0.51
Koordinatendrehwinkel δ	5.9°	6.1°
Strahlfleck H × V (mm^2)	2×2	2×2
Photonenflußdichte Φ_0 ($s^{-1}mA^{-1}mm^{-2}$)	$1.3 \cdot 10^{10}$	$7.8 \cdot 10^{9}$
gemessene Koinzidenzen (Schicht/Legierung)	$1.5 \cdot 10^6/1.8 \cdot 10^6$	$2.6 \cdot 10^6/2.6 \cdot 10^6$
mittlere Koinzidenzrate (Hz)	14	11

Tabelle 4.1: *Zusammenfassung der experimentellen Parameter für die (γ,eγ)-Messungen am Cu-Ni-System. Die mittlere Koinzidenzrate gilt für einen PETRA-Strahlstrom von* 30 mA.

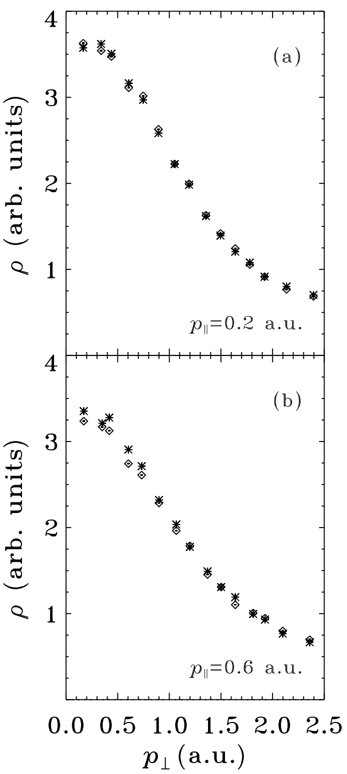
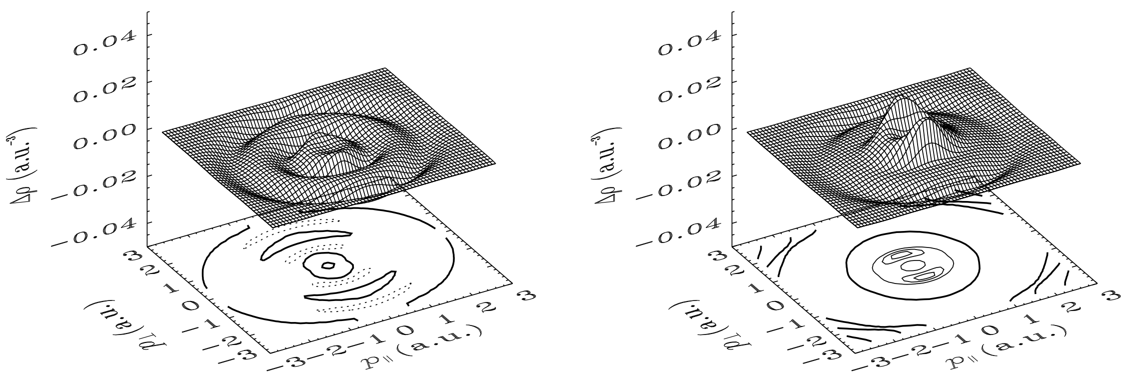


Abbildung 4.5: *Die experimentelle Impulsdichte für das Cu-Ni-Schichtsystem mit* $x = 0.75$ *(Sterne) und die* $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$*-Legierung (Rauten) als Funktion von* $p_\perp$ (a) *bei* $p_\| = 0.2$ a.u. *und* (b) *bei* $p_\| = 0.6$ a.u.

optimale Übereinstimmung der Proben in Dicke und relativer Zusammensetzung gewährleistet war. Die Behandlung der Daten erfolgte weitestgehend in Analogie zu dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Verfahren. Man definiert wiederum die Impulskomponen-



(a) $x = 0.50$ (b) $x = 0.75$

Abbildung 4.6: *Die theoretische Differenz der Impulsdichten nach Gleichung* (4.2) *als Funktion von* $p_\perp$ *und* $p_\|$ *nach Überfaltung mit der experimentellen Auflösungsfunktion* (a) *für die Proben mit* $x = 0.50$ *und* (b) *für die Proben mit* $x = 0.75$. *Der Abstand der Isodensiten beträgt* 0.005 a.u. *Durchgezogene Linien kennzeichnen positive, punktierte Linien negative Differenzen. Das Nullniveau ist durch eine stärkere Linie hervorgehoben.*

ten $p_\perp \equiv (p_x^2 + p_y^2)^{1/2}$ und $p_\| \equiv p_z$ senkrecht bzw. parallel zum Streuvektor bzw. zur Oberflächenormale der Probe.

Abbildung 4.5 zeigt die gemessene Impulsdichte für die Proben mit $x = 0.75$ als Funktion von $p_\perp$ für $p_\| = 0.2$ a.u. und $p_\| = 0.6$ a.u. Diese Daten enthalten noch den Beitrag der Trägerfolie aus Kohlenstoff, der sich erst bei der Differenzbildung in gute Näherung aufhebt. Die Erhöhung der Intensität bei großen Impulsen ist auf die elastische Vielfachstreuung der Rückstoßelektronen zurückzuführen. Im Vergleich mit Abbildung 4.3 erkennt man außerdem deutlich den Einfluß der experimentellen Auflösung, die beim direkten Vergleich von Experiment und Theorie berücksichtigt werden muß. Um den Einfluß der Impulsauflösung auf die theoretischen Differenzen in Abbildung 4.4 zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4.6 die entsprechenden Differenzen nach Überfaltung mit der Auflösungsfunktion als Funktion von $p_\perp$ und $p_\|$ dargestellt. Wegen der starken Asymmetrie des Auflösungsellipsoids (vgl. Abschnitt 2.4) geht die sphärische Symmetrie durch die Faltung verloren. Die Diskontinuität an der Fermikante wird stark verschmiert. Während das Maximum der theoretischen Differenz für $x = 0.75$ in Abbildung 4.4(b) etwa 20 % des Maximalwertes der absoluten Impulsdichte des Cu-Ni-Systems beträgt, sind es in Abbildung 4.6(b) nur noch etwa 2 %,* wobei die größten Unterschiede in $p_\perp$-Richtung zu erwarten sind.

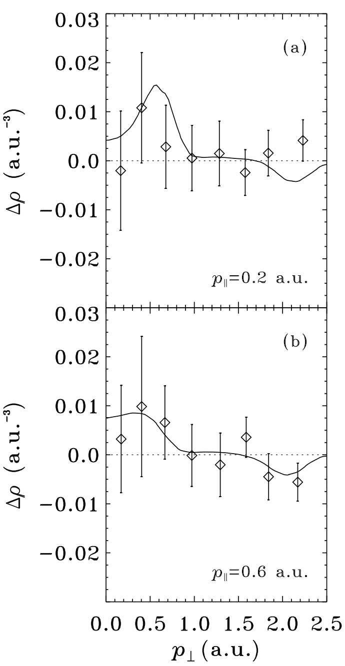


Abbildung 4.7: *Die Differenz* $\Delta\rho$ *zwischen der experimentellen Impulsdichte für das Cu-Ni-Schichtsystem mit* $x = 0.75$ *minus der entsprechenden Verteilung für die* $Cu_{0.75}Ni_{0.25}$*-Legierung als Funktion von* $p_\perp$ (a) *bei* $p_\| = 0.2$ a.u. *und* (b) *bei* $p_\| = 0.6$ a.u.. *Zum Vergleich ist die theoretische Differenz nach Gleichung* (4.2) *nach Überfaltung mit der experimentellen Auflösungsfunktion dargestellt.*

Abbildung 4.7 zeigt einen Vergleich der theoretischen Differenz $\Delta\rho$ unter Berücksichtigung der Auflösung mit der gemessenen Differenz der Impulsdichten des Cu-Ni-Schichtsystems und der Legierung für $x = 0.75$. Die Schnitte liegen entlang der $p_\perp$-Richtung für verschiedene Werte von $p_\|$ in der Nähe von $p_\| = 0$. In dieser Region sind nach Abbildung 4.6(b) die größten Differenzen zu erwarten. Obwohl sich für kleine Impulswerte eine gewisse Tendenz in Richtung der theoretischen Differenzkurve andeutet, erlaubt der statistische Fehler keine Unterscheidung vom Nullniveau.

*Für $x = 0.50$ reduziert sich dieser Betrag auf unter 1 %.

Zur Verbesserung der statistischen Genauigkeit wird daher im folgenden die Differenz der koinzidenten Comptonprofile betrachtet. Hierbei wurden die Proben mit $x = 0.5$ ausgewählt, da diese Messung zusätzlich einen Vergleich mit der experimentellen Differenz der nichtkoinzidenten Comptonprofile aus der Messung von Benedek *et al.* [BPM+85] erlaubt. Zur Beschreibung der Differenz nach der KKR-CPA-Theorie wird eine Parametrisierung der theoretischen Comptonprofile von den gleichen Autoren verwendet:

$$J_{\text{fit}}(p_z, x) = a(p_z) + b(p_z)(x - 1/2) + c(p_z)(x - 1/2)^2 \tag{4.3}$$

mit den freien Parametern $a(p_z)$, $b(p_z)$ und $c(p_z)$. Für die Differenz der Comptonprofile des $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$-Schichtsystems und der $Cu_{0.50}Ni_{0.50}$-Legierung ergibt sich damit

$$\Delta J(p_z) \equiv \frac{1}{2}\big(J_{\text{fit}}(p_z, 1) + J_{\text{fit}}(p_z, 0)\big) - J_{\text{fit}}(p_z, 0.5) = \frac{1}{4}c(p_z) \ . \tag{4.4}$$

Abbildung 4.8 zeigt die Differenz der koinzidenten Comptonprofile für $x = 0.50$ aus der vorliegenden (γ,eγ)-Messung im Vergleich mit den experimentellen und theoretischen Differenzen von Benedek *et al.* Zusätzlich ist eine vorangegangene (γ,eγ)-Messung am Meßplatz ID 15 der ESRF sowie das Integral

$$2\pi \int_p^\infty \mathrm{d}p'\, p' \Delta\rho(p')$$

mit $\Delta\rho(p)$ aus der KKR-CPA-Differenzkurve in Abbildung 4.4(a) dargestellt. Die koinzidenten Comptonprofile wurden hierbei auf die effektive Zahl Z_{eff} der Elektronen innerhalb des Integrationsvolumens normiert. Die Oszillationen in der Differenz der experimentellen nichtkoinzidenten Comptonprofile von Benedek *et al.* sind nach Meinung der Autoren ein Artefakt, der durch die benutzten numerischen Routinen entsteht [BPM+85]. Ein Vergleich der Differenzen der koinzidenten und nichtkoinzidenten Comptonprofile ist trotz

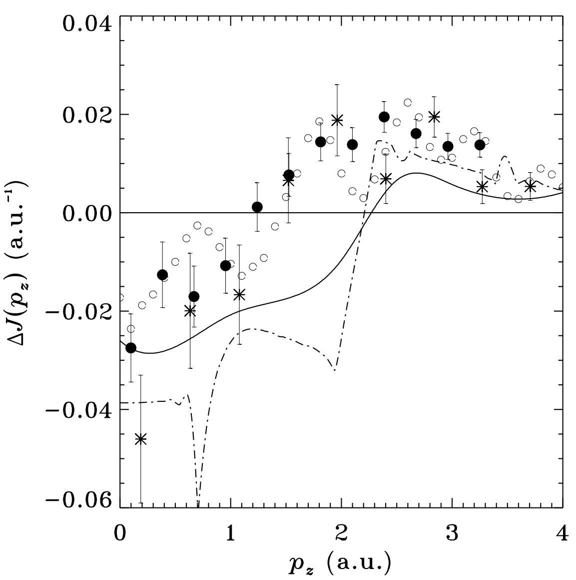


Abbildung 4.8: *Die Differenz $\Delta J(p_z)$ der koinzidenten Comptonprofile aus der vorliegenden (γ,eγ)-Messung (geschlossene Kreise) sowie aus einer vorangegangen Messung am Meßplatz ID 15 der ESRF (Sterne) [MTS+99a] für die Cu-Ni-Proben mit $x = 0.50$ im Vergleich mit der Differenz $c(p_z)/4$ aus der KKR-CPA-Rechnung (durchgezogen), dem Integral der Differenzkurve aus Abbildung 4.4(a) (strich-punktiert) sowie der Differenz der konventionellen Comptonprofile (offene Kreise) von Benedek* et al. *[BPM+85]. Man beachte, daß $\Delta J(p_z)$ in absoluten Einheiten angegeben ist.*

der unterschiedlichen Integrationsvolumen möglich, da die Veränderungen bei der Legierungsbildung ausschließlich durch die schwach lokalisierten Valenzelektronen hervorgerufen werden, die somit weitgehend vom der Nachweisfläche des (γ,eγ)-Spektrometers in der (p_x, p_y)-Ebene erfaßt werden.

Man beobachtet eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Messungen. Bemerkenswert ist dabei vor allem die hervorragende Übereinstimmung zwischen den zwei (γ,eγ)-Messungen, die an verschiedenen Spektrometern aufgenommen wurden. Man beachte zudem, daß für die Untersuchung an der ESRF zwei Folien aus der gleichen Produktionsserie verwendet wurden, während bei der Messung am Meßplatz PETRA 2 die *selbe* Folie vor bzw. nach der Temperaturbehandlung studiert wurde. Die beobachtete Übereinstimmung läßt somit den Schluß zu, daß die gemessene Differenz in der Impulsdichte bei beiden Vorgehensweisen im wesentlichen auf die Legierungsbildung zurückgeführt werden kann und nicht auf unterschiedlichen geometrischen Eigenschaften der untersuchten Folien beruht. Beide Messungen zeigen im Vergleich zur KKR-CPA-Theorie einen Nulldurchgang bei kleineren Impulsen, der weniger ausgeprägt auch in der Messung von Benedek *et al.* beobachtet wird. Dennoch ist der Einfluß der Legierungsbildung klar zu erkennen und stimmt in der Tendenz mit der theoretischen Vorhersage überein.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Spektrometer für (γ,eγ)-Koinzidenzexperimente am Meßplatz PETRA 2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) Messungen der dreidimensionalen Elektronenimpulsdichte an Graphit und am Cu-Ni-System vorgenommen. Zum ersten Mal wurden dabei positionsempfindliche Multipixel-Detektoren im Elektronen- *und* im Photonenzweig eingesetzt. Durch diese Modifikation konnte die Impulsauflösung in der p_x- und p_y-Komponente auf $\sigma_{p_{x,y}} = 0.13$ a.u. verbessert werden, ohne an koinzidenter Zählrate zu verlieren.

Es wurde die vollständige dreidimensionale Elektronenimpulsdichte zweier Graphitfolien mit isotroper Verteilung der Kristallite bzw. bevorzugter Ausrichtung der Basalebenen parallel zur Probenoberfläche bestimmt. Pro Folie wurden mehr als 800 000 Koinzidenzen in jeweils etwa 72 Stunden Synchrotronstrahlungsbetrieb am Meßplatz PETRA 2 akkumuliert. Unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften der Impulsdichte in den Ebenen senkrecht zum Streuvektor und der identischen Impulsauflösung in den entsprechenden Impulskomponenten konnte eine statistische Genauigkeit erreicht werden, die eine Bewertung verschiedener moderner Bandstrukturrechnungen erlaubt.

Zum Vergleich mit den experimentellen Daten standen drei Berechnungen der Elektronenimpulsdichte von hexagonalem Graphit im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie in der lokalen Dichtenäherung zur Verfügung: eine empirische Pseudopotentialrechnung (PP) von Lou *et al.*, eine *Full-Potential Linear-Muffin-Tin-Orbital*-Rechnung (FP-LMTO) von Kheifets *et al.* sowie eine *All-Electron Modified-Augmented-Plane-Wave*-Rechnung (MAPW) von Bross. Zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wurde außerdem eine Lam-Platzman-Korrektur für Graphit berechnet.

Ein Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit den gemessenen Anisotropien in der Differenz der Impulsdichten der beiden Kohlenstoffolien zeigt die Überlegenheit der FP-LMTO- und der MAPW-Methode gegenüber der PP-Methode, wobei insgesamt die MAPW-Rechnung bevorzugt erscheint. Dieses Ergebnis beruht insbesondere auf einem Vergleich der gemessenen Anisotropien in den *dreidimensionalen* Impulsdichten mit den theoretischen Vorhersagen. Eine Gegenüberstellung der *eindimensionalen* koinzidenten Comptonprofile mit den Rechnungen zeigt hingegen für alle drei Theorien eine weitgehende Übereinstimmung und demonstriert damit den wesentlich geringeren Informationsgehalt einer eindimensionalen Untersuchung.

Ergänzende Messungen an den untersuchten Graphitfolien sowie an einer HOPG-Referenzprobe mit (e,2e)-Spektroskopie bestätigen die (γ,eγ)-Resultate für die Proben. Wie im (γ,eγ)-Experiment wird eine deutliche Anisotropie der elektronischen Struktur beobachtet.

Messungen der dreidimensionalen Impulsdichte an Kupfer-Nickel-Schichtsystemen und -Legierungen mit einem Kupferanteil von 50 % bzw. 75 % wurden auf Effekte der Legierungsbildung untersucht. Zum Vergleich standen eine Messung an Cu-Ni-Legierungen mit konventioneller Comptonspektroskopie von Benedek *et al.* sowie eine Rechnung von Bansil *et al.* im Formalismus der Korringa-Kohn-Rostoker-*Coherent-Phase*-Näherung (KKR-CPA) zur Verfügung. Da die statistische Genauigkeit nicht ausreichte, um Legierungseffekte in der dreidimensionalen Impulsdichte direkt sichtbar zu machen, wurde die Differenz der koinzidenten Comptonprofile gebildet. Man erhält ein gute Übereinstimmung mit einer Messung der nichtkoinzidenten Comptonprofile von Bansil *et al.* sowie mit einer vorangegangenen Untersuchung mit (γ,eγ)-Spektroskopie, wobei die statistische Genauigkeit deutlich verbessert wurde. Die experimentellen Daten zeigen insgesamt eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der KKR-CPA-Rechnung. Für kleine Impulse ergibt sich jedoch eine signifikante Abweichung von der Theorie.

Die mit dem (γ,eγ)-Spektrometer am Meßplatz PETRA 2 gewonnenen Messungen haben gezeigt, daß durch einen Vergleich mit modernen Bandstrukturrechnungen eine Bewertung letzterer möglich ist.

Abbildungsverzeichnis

Literaturverzeichnis

[ADD+96] W. Assmann, J. A. Davies, G. Dollinger, J. S. Forster, H. Huber, Th. Reichelt, and R. Siegele, Nucl. Instrum. Meth. B **118** (1996), 242.

[AM76] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, International ed., Saunders College, Philadelphia, 1976.

[AMNN96] A. Almazouzi, M.-P. Macht, V. Naundorf, and G. Neumann, Phys. Rev. B **54** (1996), 857.

[Ban75] A. Bansil, Solid State Commun. **16** (1975), 885.

[Ban78] A. Bansil, Phys. Rev. Lett. **41** (1978), 1670.

[Ban79] A. Bansil, Phys. Rev. B **20** (1979), 4035.

[Ban93] A. Bansil, Z. Naturforsch. **48a** (1993), 165.

[Bau83] G. E. W. Bauer, Phys. Rev. B **27** (1983), 5912.

[BBB93] C. F. Bunge, J. A. Barrientos, and A. V. Bunge, At. Data Nucl. Data Tables **53** (1993), 113.

[BBM+70] H. Bross, G. Bohn, G. Meister, W. Schubö, and H. Stöhr, Phys. Rev. B **2** (1970), 3098.

[BC84] S. Baker and R. D. Cousins, Nucl. Instrum. Meth. **221** (1984), 437.

[Ber24] J. D. Bernal, Proc. Roy. Soc. A **106** (1924), 749.

[Ber83] S. Berko, in: *Positron Solid State Physics* (W. Brandt and A. Dupasquier, eds.), Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, vol. LXXXIII, North-Holland, Amsterdam, 1983.

[BG25] W. Bothe and H. Geiger, Z. Phys. **32** (1925), 639.

[BKA+98] A. Bansil, S. Kaprzyk, A. Andrejczuk, L. Dobrzyński, J. Kwiatkowska, F. Maniawski, and E. Żukowski, Phys. Rev. B **57** (1998), 314.

[BKS24] N. Bohr, H. A. Kramers, and J. C. Slater, Philos. Mag. **47** (1924), 785.

[BLP82] V. B. Berestetskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Quantum Electrodynamics*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1982.

[BM75] S. Berko and J. J. Mader, Appl. Phys. **5** (1975), 287.

[BM84] A. Bansil and P. E. Mijnarends, Phys. Rev. B **30** (1984), 628.

[BML36] W. Bothe and H. Maier-Leibnitz, Z. Phys. **102** (1936), 143.

[Boe97] J. C. Boettger, Phys. Rev. B **55** (1997), 11202.

[BPM$^+$85] R. Benedek, R. Prasad, S. Manninen, B. K. Sharma, A. Bansil, and P. E. Mijnarends, Phys. Rev. B **32** (1985), 7650.

[BRMS81] A. Bansil, R. S. Rao, P. E. Mijnarends, and L. Schwartz, Phys. Rev. B **23** (1981), 3608.

[Bro82] H. Bross, J. Phys. F: Metal Phys. **12** (1982), 2249.

[Bro00] H. Bross, private Mitteilung, 2000.

[BRSD90] F. Bell, A. J. Rollason, J. R. Schneider, and W. Drube, Phys. Rev. B **41** (1990), 4887.

[BSW36] L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, and E. Wigner, Phys. Rev. **50** (1936), 58.

[BTSR91] F. Bell, Th. Tschentscher, J. R. Schneider, and A. J. Rollason, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **24** (1991), L533.

[BW42] J. Biscoe and B. E. Warren, J. Appl. Phys. **13** (1942), 364.

[CAL88] I. R. Collins, P. T. Andrews, and A. R. Law, Phys. Rev. B **38** (1988), 13348.

[Cal91] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1991.

[CCM$^+$94] R. S. Caprari, S. A. C. Clark, I. E. McCarthy, P. J. Storer, M. Vos, and E. Weigold, Phys. Rev. B **50** (1994), 12078.

[CCS88] R. Claessen, H. Carstensen, and M. Skibowski, Phys. Rev. B **38** (1988), 12582.

[CGM91] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, Phys. Rev. B **43** (1991), 4579.

[CGM94a] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, Europhys. Lett. **28** (1994), 403.

[CGM94b] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, Carbon **32** (1994), 289.

[CMG92] J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, and X. Gonze, Phys. Rev. B **46** (1992), 4531.

[CMGV91] J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, X. Gonze, and J.-P. Vigneron, Phys. Rev. B **44** (1991), 13237.

[CML92] J.-C. Charlier, J.-P. Michenaud, and Ph. Lambin, Phys. Rev. B **46** (1992), 4540.

[Col56] B. R. Coles, J. Inst. Met. **84** (1956), 346.

[Com23a] A. H. Compton, Phys. Rev. **21** (1923), 483.

[Com23b] A. H. Compton, Phys. Rev. **22** (1923), 409.

[Coo85] M. J. Cooper, Rep. Prog. Phys. **48** (1985), 415.

[CR50] W. G. Cross and N. F. Ramsey, Phys. Rev. **80** (1950), 929.

[CR74] E. Clementi and C. Roetti, At. Data Nucl. Data Tables **14** (1974), 177.

[CTS77] R. Chen, P. Trucano, and R. F. Stewart, Acta Cryst. A **33** (1977), 823.

[CU84] R. Clarke and C. Uher, Adv. Phys. **33** (1984), 469.

[DBMI59] J. Drowart, R. P. Burns, G. Maria, and G. Inghram, J. Chem. Phys. **31** (1959), 1131.

[DDE93] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Ecklund, J. Mater. Res. **8** (1993), 2054.

[DFMK93] G. Dollinger, C. M. Frey, and P. Maier-Komor, Nucl. Instrum. Meth. A **334** (1993), 167.

[DMK87] G. Dollinger and P. Maier-Komor, Nucl. Instrum. Meth. A **257** (1987), 64.

[DMK91] G. Dollinger and P. Maier-Komor, Nucl. Instrum. Meth. A **303** (1991), 50.

[DMKM91] G. Dollinger, P. Maier-Komor, and A. Mitwalsky, Nucl. Instrum. Meth. A **303** (1991), 79.

[DPFC96] J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, and F. Comin, Phys. Rev. B **54** (1996), 8064.

[DR96] J. R. Dennison and A. L. Ritter, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **77** (1996), 99.

[DuM29] J. W. M. DuMond, Phys. Rev. **33** (1929), 643.

[DV60] E. Daniel and S. H. Vosko, Phys. Rev. **120** (1960), 2041.

[EGM+99] I. Ema, J. M. García de la Vega, B. Miguel, J. Dotterweich, H. Meißner, and E. O. Steinborn, At. Data Nucl. Data Tables **72** (1999), 57.

[Ehr99] H. Ehrenberg, private Mitteilung, 1999.

[EP70] P. Eisenberger and P. M. Platzman, Phys. Rev. A **2** (1970), 415.

[ER74] P. Eisenberger and W. A. Reed, Phys. Rev. B **9** (1974), 3237.

[Fey61] R. P. Feynman, *Quantum Electrodynamics*, Benjamin-Cummings, Reading, MA, 1961.

[FHER93] B. Farid, V. Heine, G. E. Engel, and I. J. Robertson, Phys. Rev. B **48** (1993), 11602.

[FNV76] W. R. Fehlner, S. B. Nickerson, and S. H. Vosko, Solid State Commun. **19** (1976), 83.

[Fra00] H. Franz, private Mitteilung, 2000.

[Fre96] C. M. Frey, private Mitteilung, 1996.

[Ful95] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, 3rd, enlarged ed., Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 100, Springer, Berlin, 1995.

[GL76] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13** (1976), 4274.

[Gla72] A. Glauert, *Practical Methods in Electron Microscopy*, vol. 1, p. 311, North-Holland, London, 1972.

[Gro00] D. E. Groom *et al.*, Eur. Phys. J. C **15** (2000), 1.

[GTG81] B. E. A. Gordon, W. E. Temmerman, and B. L. Gyorffy, J. Phys. F: Metal Phys. **11** (1981), 821.

[Gür96] P. Gürtler, private Mitteilung, 1996.

[HA97] B. Holm and F. Aryasetiawan, Phys. Rev. B **56** (1997), 12825.

[Häm90] K. Hämäläinen, Nucl. Instrum. Meth. A **297** (1990), 521.

[HAS94] *Undulator beamline at the storage ring PETRA*, HASYLAB Jahresbericht, 1994, pp. 105–124.

[HAS95] *PETRA undulator beamline*, HASYLAB Jahresbericht, vol. I, 1995, pp. 139–160.

[HAS99] URL: http://www-hasylab.desy.de/facility/petra/main.htm, HASYLAB, Hamburg, 1999.

[HGØ80] J. H. Hubbell, H. A. Gimm, and I. Øverbø, J. Phys. Chem. Ref. Data **9** (1980), 1023.

[HK64] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964), B864.

[Hol88] P. Holm, Phys. Rev. A **37** (1988), 3706.

[HPS87] N. K. Hansen, P. Pattison, and J. R. Schneider, Z. Phys. B **66** (1987), 305.

[HR89] P. Holm and R. Ribberfors, Phys. Rev. A **40** (1989), 6251.

[HSH74] M. Hasegawa, T. Suzuki, and M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan **37** (1974), 85.

[HSSB+97] U. Hahn, H. Schulte-Schrepping, K. Balewski, J. R. Schneider, P. Ilinski, B. Lai, W. Yun, D. Legnini, and E. Gluskin, J. Synchrotron Rad. **4** (1997), 1.

[HVB+75] J. H. Hubbell, Wm. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, and R. J. Howerton, J. Phys. Chem. Ref. Data **4** (1975), 471.

[HvB98] B. Holm and U. von Barth, Phys. Rev. B **57** (1998), 2108.

[HWF91] P. Hayes, J. F. Williams, and J. Flexman, Phys. Rev. B **43** (1991), 1928.

[IKK+98] M. Itou, S. Kishimoto, H. Kawata, M. Ozaki, H. Sakurai, and F. Itoh, J. Synchrotron Rad. **5** (1998), 676.

[IKK+99] M. Itou, S. Kishimoto, H. Kawata, M. Ozaki, H. Sakurai, and F. Itoh, J. Phys. Soc. Japan **68** (1999), 515.

[Jas98] U. Jastrow, Diplomarbeit, Fachhochschule Lübeck, 1998.

[Jau25] G. E. M. Jauncey, Phys. Rev. **25** (1925), 723.

[JBJ86] B. C. Johnson, C. L. Bauer, and A. G. Jordan, J. Appl. Phys. **59** (1986), 1147.

[JG89] R. O. Jones and O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61** (1989), 689.

[JR76] J. M. Jauch and F. Rohrlich, *The Theory of Photons and Electrons*, 2nd, expanded ed., Springer, Berlin, 1976.

[JR86] R. Jones and A. L. Ritter, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **40** (1986), 285.

[Kei99a] S. Keitel, private Mitteilung, 1999.

[Kei99b] S. Keitel, Dissertation, Universität Hamburg, 1999.

[Kel81] B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science, London, 1981.

[KKHI60] J. Kakinoki, K. Katada, T. Hanawa, and T. Ino, Acta Cryst. **13** (1960), 171.

[KLG+95] J. Kulik, G. D. Lempert, E. Grossman, D. Marton, J. W. Rabalais, and Y. Lifshitz, Phys. Rev. B **52** (1995), 15812.

[KLS99] A. S. Kheifets, D. R. Lun, and S. Yu. Savrasov, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999), 6779.

[KMP78] B. M. Kincaid, A. E. Meixner, and P. M. Platzman, Phys. Rev. Lett. **40** (1978), 1296.

[KN29] O. Klein and Y. Nishina, Z. Phys. **52** (1929), 853.

[Koh99] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71** (1999), 1253.

[Kor47] J. Korringa, Physica **13** (1947), 392.

[KR54] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94** (1954), 1111.

[Kra00] Th. Kracht, URL: http://www-hasylab.desy.de/services/computing/on_line/on_line.html, HASYLAB, Hamburg, 2000.

[KRN+98] S. Keitel, C. C. Retsch, T. Niemöller, J. R. Schneider, N. V. Abromisov, S. N. Rossolenko, and H. Riemann, Nucl. Instrum. Meth. A **414** (1998), 427.

[KS65] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1965), A1133.

[KSPP98] Z. Kaliman, T. Surić, K. Pisk, and R. H. Pratt, Phys. Rev. A **57** (1998), 2683.

[KTS+90] I. Kanazawa, S. Tanigawa, R. Suzuki, M. Sano, and H. Inokuchi, Phys. Rev. B **42** (1990), 11583.

[KTSS+96] F. F. Kurp, Th. Tschentscher, H. Schulte-Schrepping, J. R. Schneider, and F. Bell, Europhys. Lett. **35** (1996), 61.

[Kur97] F. Kurp, Dissertation, Universität Hamburg, 1997.

[KVT+97] F. F. Kurp, M. Vos, Th. Tschentscher, A. S. Kheifets, E. Weigold J. R. Schneider, and F. Bell, Phys. Rev. B **55** (1997), 5440.

[KWS+97] F. F. Kurp, A. E. Werner, J. R. Schneider, Th. Tschentscher, P. Suortti, and F. Bell, Nucl. Instrum. Meth. B **122** (1997), 269.

[Lan80] L. J. Lantto, Phys. Rev. B **22** (1980), 1380.

[LCH83] H. Lefakes, J. F. Cain, and P. S. Ho, Thin Solid Films **101** (1983), 207.

[Leo94] W. R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, 2nd, revised ed., Springer, Berlin, 1994.

[LHM96] J. Laukkanen, K. Hämäläinen, and S. Manninen, J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996), 2153.

[LJN91a] Y. Lou, B. Johansson, and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991), 1699.

[LJN91b] Y. Lou, B. Johansson, and R. M. Nieminen, J. Phys.: Condens. Matter **3** (1991), 2057.

[LL71] B. I. Lundqvist and C. Lydén, Phys. Rev. B **4** (1971), 3360.

[LP74] L. Lam and P. M. Platzman, Phys. Rev. B **9** (1974), 5122.

[LPMF93] U. Löchner, P. U. Pennartz, G. Miehe, and H. Fuess, Z. Kristallogr. **204** (1993), 1.

[Lun67] B. I. Lundqvist, Phys. kond. Mat. **6** (1967), 206.

[Lun68] B. I. Lundqvist, Phys. kond. Mat. **7** (1968), 117.

[LvSHB87] R. R. Lee, E. C. von Stetten, M. Hasegawa, and S. Berko, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 2363.

[LW95] G. D. Lafferty and T. R. Wyatt, Nucl. Instrum. Meth. A **355** (1995), 541.

[MB79] P. E. Mijnarends and A. Bansil, Phys. Rev. B **19** (1979), 2912.

[MB95] P. E. Mijnarends and A. Bansil, in: *Positron Spectroscopy of Solids* (A. Dupasquier and A. P. Mills, Jr., eds.), Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", vol. CXXV, IOS Press, Amsterdam, 1995.

[McM61] W. H. McMaster, Rev. Mod. Phys. **33** (1961), 8.

[Met99] Ch. Metz, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 1999.

[MHG90] S. Manninen, K. Hämäläinen, and J. Graeffe, Phys. Rev. B **41** (1990), 1224.

[MHS93] S. Manninen, V. Honkimäki, and P. Suortti, Z. Naturforsch. **48a** (1993), 295.

[Mij77] P. E. Mijnarends, in: *Compton Scattering* (B. Williams, ed.), McGraw-Hill, London, 1977.

[MKDFK95] P. Maier-Komor, G. Dollinger, C. M. Frey, and H. J. Körner, Nucl. Instrum. Meth. A **362** (1995), 208.

[MKDH91] P. Maier-Komor, G. Dollinger, and E. Hammann, Nucl. Instrum. Meth. A **303** (1991), 88.

[MKM68] B. Mozer, D. T. Keating, and S. C. Moss, Phys. Rev. **175** (1968), 868.

[MN82] M.-P. Macht and V. Naundorf, J. Appl. Phys. **53** (1982), 7551.

[MS97] R. Mayol and F. Salvat, At. Data Nucl. Data Tables **65** (1997), 55.

[MTO+88] F. Maeda, T. Takahashi, H. Ohsawa, S. Suzuki, and H. Suematsu, Phys. Rev. B **37** (1988), 4482.

[MTS+99a] C. Metz, Th. Tschentscher, T. Sattler, K. Höppner, J. R. Schneider, K. Wittmaack, D. Frischke, and F. Bell, Phys. Rev. B **60** (1999), 14049.

[MTS+99b] C. Metz, Th. Tschentscher, P. Suortti, A. S. Kheifets, D. R. Lun, T. Sattler, J. R. Schneider, and F. Bell, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999), 3933.

[MW88] I. E. McCarthy and E. Weigold, Rep. Prog. Phys. **51** (1988), 299.

[MW91] I. E. McCarthy and E. Weigold, Rep. Prog. Phys. **54** (1991), 789.

[Nac86] O. Nachtmann, *Elementarteilchenphysik: Phänomene und Konzepte*, Vieweg, Braunschweig, 1986.

[NKTD72] S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa, and M. Doyama, Phys. Lett. **38A** (1972), 489.

[NNM+96] H. Nishimoto, T. Nakatani, T. Matsushita, S. Imada, H. Daimon, and S. Suga, J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996), 2715.

[NNU76] H. Nagayoshi, K. Nakao, and Y. Uemura, Solid State Commun. **18** (1976), 225.

[OB94] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B **50** (1994), 1391.

[Ove71] A. W. Overhauser, Phys. Rev. B **3** (1971), 1888.

[PBJS72] L. Pages, E. Berthel, H. Joffre, and L. Sklavenitis, At. Data **4** (1972), 1.

[PE70] G. S. Painter and D. E. Ellis, Phys. Rev. B **1** (1970), 4747.

[Pea58] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York, 1958.

[PN94] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66** (1994), 841.

[PT65] P. M. Platzman and N. Tzoar, Phys. Rev. **139** (1965), A410.

[Rae80] H. Raether, *Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts Mod. Phys., vol. 88, Springer, Berlin, 1980.

[RBS89] A. J. Rollason, F. Bell, and J. R. Schneider, Nucl. Instrum. Meth. A **281** (1989), 147.

[RBSD89] A. J. Rollason, F. Bell, J. R. Schneider, and W. Drube, Solid State Commun. **72** (1989), 297.

[REPS74] W. A. Reed, P. Eisenberger, K. C. Pandey, and L. C. Snyder, Phys. Rev. B **10** (1974), 1507.

[Rib75a] R. Ribberfors, Phys. Rev. B **12** (1975), 2067.

[Rib75b] R. Ribberfors, Phys. Rev. B **12** (1975), 3136.

[Rob91] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. **21** (1991), 199.

[RSB77] H. Roth-Seefried and H. Bross, Z. Phys. B **26** (1977), 125.

[RW95] A. J. Rollason and M. B. J. Woolf, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995), 7939.

[Sal91] F. Salvat, Phys. Rev. A **43** (1991), 578.

[Sat97] T. Sattler, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1997.

[Sav96] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B **54** (1996), 16470.

[SBH$^+$00] P. Suortti, T. Buslaps, V. Honkimäki, C. Metz, Th. Tschentscher, J. Kwiatkowska, F. Maniawski, A. Bansil, S. Kaprzyk, A. S. Kheifets, D. R. Lun, T. Sattler, J. R. Schneider, and F. Bell, J. Phys. Chem. Solids **61** (2000), 397.

[SBN$^+$88] W. Schülke, U. Bonse, N. Nagasawa, A. Kaprolat, and A. Berthold, Phys. Rev. B **38** (1988), 2112.

[SCST92] P. Suortti, D. Chapman, J. R. Schneider, and Th. Tschentscher, J. Appl. Cryst. **25** (1992), 432.

[SGM$^+$94] P. Skytt, P. Glans, D. C. Mancini, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, and Y. Ma, Phys. Rev. B **50** (1994), 10457.

[SGR$^+$88] J. R. Schneider, O. D. Gonçalves, A. J. Rollason, U. Bonse, J. Lauer, and W. Zulehner, Nucl. Instrum. Meth. B **29** (1988), 661.

[She63] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1963.

[Shi96] E. L. Shirley, Phys. Rev. B **54** (1996), 7758.

[Sin74] R. M. Singru, J. Phys. Chem. Solids **35** (1974), 33.

[Sin76] R. Singh, Nucl. Instrum. Meth. **136** (1976), 543.

[Skr84] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 41, Springer, Berlin, 1984.

[SMMP86] F. Salvat, J. D. Martinez, R. Mayol, and J. Parellada, Comput. Phys. Commun. **42** (1986), 93.

[SMMP87] F. Salvat, J. D. Martinez, R. Mayol, and J. Parellada, Phys. Rev. A **36** (1987), 467.

[SNB$^+$89] J. R. Schneider, H. Nagasawa, L. E. Berman, J. B. Hastings, D. P. Siddons, and W. Zulehner, Nucl. Instrum. Meth. A **276** (1989), 636.

[SP84] F. Salvat and J. Parellada, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984), 185 and 1545.

[SSWK96] W. Schülke, G. Stutz, F. Wohlert, and A. Kaprolat, Phys. Rev. B **54** (1996), 14381.

[Sto91] J. O. Stoner, Jr., Nucl. Instrum. Meth. A **303** (1991), 94.

[STS$^+$00] T. Sattler, Th. Tschentscher, J. R. Schneider, M. Vos, A. S. Kheifets, D. R. Lun, E. Weigold, G. Dollinger, H. Bross, and F. Bell, Phys. Rev. B (2000), zur Veröffentlichung eingereicht.

[STSH95] E. L. Shirley, L. J. Terminello, A. Santoni, and F. J. Himpsel, Phys. Rev. B **51** (1995), 13614.

[TFGM85] R. Tyk, J. Felsteiner, I. Gertner, and R. Moreh, Phys. Rev. B **32** (1985), 2625.

[TNKD71] S. Tanigawa, S. Nanao, K. Kuribayashi, and M. Doyama, J. Phys. Soc. Japan **31** (1971), 1689.

[TR82] R. C. Tatar and S. Rabii, Phys. Rev. B **25** (1982), 4126.

[TSB93] Th. Tschentscher, J. R. Schneider, and F. Bell, Phys. Rev. B **48** (1993), 16965.

[Tsc93] Th. Ch. Tschentscher, Dissertation, Universität Hamburg, 1993.

[TTS85] T. Takahashi, H. Tokailin, and T. Sagawa, Phys. Rev. B **32** (1985), 8317.

[TY91] Y. Takada and H. Yasuhara, Phys. Rev. B **44** (1991), 7879.

[VB96] M. Vos and M. Bottema, Phys. Rev. B **54** (1996), 5946.

[VCS$^+$96] M. Vos, R. S. Caprari, P. Storer, I. E. McCarthy, and E. Weigold, Canad. J. Phys. **74** (1996), 829.

[VKW$^+$98] M. Vos, A. Kheifets, E. Weigold, S. A. Canney, and F. F. Kurp, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **87** (1998), 231.

[VKW$^+$99] M. Vos, A. S. Kheifets, E. Weigold, S. A. Canney, B. Holm, F. Aryasetiawan, and K. Karlsson, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999), 3645.

[VM95] M. Vos and I. E. McCarthy, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **74** (1995), 15.

[Vos00] M. Vos, private Mitteilung, 2000.

[VPH88] R. Venos, W. Palmer, and H. Hoffmann, Thin Solid Films **162** (1988), 155.

[VSC+94] M. Vos, P. Storer, S. A. Canney, A. S. Kheifets, I. E. McCarthy, and E. Weigold, Phys. Rev. B **50** (1994), 5635.

[VSK+95] M. Vos, P. Storer, A. S. Kheifets, I. E. McCarthy, and E. Weigold, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **76** (1995), 103.

[VWN81] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Canad. J. Phys. **58** (1981), 1200.

[War41] B. E. Warren, Phys. Rev. **59** (1941), 693.

[Wei93] E. Weigold, J. Phys. IV France **3** (1993), 187.

[Wer95] A.-E. Werner, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1995.

[Wes95] R. N. West, in: *Positron Spectroscopy of Solids* (A. Dupasquier and A. P. Mills, Jr., eds.), Proceedings of the International School of Physics “Enrico Fermi”, vol. CXXV, IOS Press, Amsterdam, 1995.

[Wil77] B. Williams (ed.), *Compton Scattering*, McGraw-Hill, London, 1977.

[Wil96] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, 2nd ed., B. G. Teubner, Stuttgart, 1996.

[Wyc63] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

[YK76] H. Yasuhara and Y. Kawazoe, Physica A **85** (1976), 416.

[Zun78] A. Zunger, Phys. Rev. B **17** (1978), 626.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1997 bis 2000 zum überwiegenden Teil am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB), dessen Mitarbeitern ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen R. Schneider für die interessante Themenstellung und die stete Bereitschaft zur Unterstützung. Außerordentlichen Dank schulde ich zudem Herrn Prof. Dr. Friedhelm Bell von der LMU München für seine unschätzbare Hilfestellung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für die vielen kurzweiligen Diskussionen über physikalische wie nichtphysikalische Themen.

Dr. Thomas Tschentscher sei gedankt für die tatkräftige Unterstützung während der Strahlzeiten am PETRA-Speicherring und an der ESRF in Grenoble sowie für die Bereitstellung seiner langjährigen Erfahrung. Bei der Durchführung der Messungen am HASYLAB halfen außerdem Dr. Klaus Höppner und Ulf Jastrow. Wertvolle Vorarbeit bei der Konzeption des neuen Spektrometers leistete Dr. Frank Kurp, dem ich außerdem das Wissen um zahllose Details des (γ,eγ)-Experiments verdanke. Die praktische Umsetzung vieler Ideen wäre nicht möglich gewesen ohne die Fachkenntnis und das außergewöhnliche Engagement der Ingenieure Rüdiger Nowak und Anja Swiderski. Bei Softwareproblemen sorgte Dr. Thorsten Kracht stets für eine schnelle Lösung.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pekka Suortti an der ESRF gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme und die Unterstützung während der Strahlzeiten am Meßplatz ID 15. Hervorheben möchte ich in diesem Zusammenhang die ausgezeichnete Zusammenarbeit mit Dr. Christian Metz und Dr. Veijo Honkimäki. Auch die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Erich Weigold an der *Research School of Physical Sciences and Engineering* der ANU in Canberra war stets hervorragend. Dr. Anatoli Kheifets stellte seine FP-LMTO-Berechnungen der Impulsdichte von Graphit zur Verfügung. Dr. Maarten Vos danke ich für die (e,2e)-Messungen an den Graphitproben sowie für zahlreiche Hinweise.

Die MAPW-Berechnungen der Impulsdichte von Graphit wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. H. Bross von der LMU München durchgeführt. Mein Dank gilt außerdem den Mitarbeitern des Targetlabors der TU München für die Bereitstellung der Graphitproben, insbesondere Herrn Dr. Ch. M. Frey und Herrn Dr. G. Dollinger. Für die Präparation der Kupfer-Nickel-Folien geht der Dank an Frau D. Frischke vom Targetlabor der LMU München. Herr Dr. H. Ehrenberg von der TU Darmstadt opferte spontan einen Abend für die Untersuchung der Kupfer-Nickel-Folien am Meßplatz B 2.

Ihren Beitrag zu der hervorragenden Atmosphäre in der HEP-Arbeitsgruppe in den Jahren 1997 bis 2000 leisteten neben den bereits genannten Personen ferner Wolfgang Caliebe, Arne Diederichs, Hermann Franz, Dirk Hupfeld, Heiko Hünnefeld, Steffen Keitel, Thomas Lippmann, Jörg Neuefeind, Thomas Niemöller, Christian Oeser, Uta Rütt, Oliver Seeck, Jörg Strempfer, Timm Weitkamp und Martin von Zimmermann. Auch mein „Schreibtischnachbar“ Ryszard Sobierajski soll hier nicht ohne Erwähnung bleiben.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die mir das Studium der Physik – nicht nur finanziell – ermöglicht haben. Und meiner Frau Kasia danke ich für ihre Unterstützung und ihr Verständnis während der Anfertigung dieser Arbeit sowie für die anderen Dinge.