



HAL
open science

Zur Methode der maximalen Entropie in der direkten und inversen Photoemissionsspektroskopie

T. Seydel

► **To cite this version:**

T. Seydel. Zur Methode der maximalen Entropie in der direkten und inversen Photoemissionsspektroskopie. [Research Report] Institut für Experimentalphysik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. 1997. hal-03494507

HAL Id: hal-03494507

<https://hal.science/hal-03494507v1>

Submitted on 19 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Zur Methode der maximalen Entropie
in der direkten und inversen
Photoemissionsspektroskopie**

Tilo Seydel

*Institut für Experimentalphysik
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*

Februar 1997

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Die Experimente	7
2.1	Die Grundlagen	7
2.2	Das Photoemissionsexperiment	9
2.3	Das inverse Photoemissionsexperiment	10
3	Die Grundlagen der <i>Maximum Entropy</i>-Methode	12
3.1	Erste Prinzipien	12
3.2	Ein Beispiel	15
4	Die Anwendung der Methode in der (inversen) Photoemission	20
4.1	Numerische Methoden	21
4.2	Exkurs: Anpassung der Spektren	23
4.3	Rekonstruktion der spektralen Dichte	26
4.4	Der Regularisierungsparameter α	33
4.5	Details der Numerik und <i>Likelihood</i> -Fehler	35
5	Hafniumdisulfid (HfS_2)	39
5.1	Die Kristallstruktur	39
5.2	Die theoretische Bandstruktur	40
5.3	Die Messungen in k_{\perp} -Richtung	43
5.4	Die Messungen in k_{\parallel} -Richtung	51
6	Rumpfniveauspektroskopie an Tantaldisulfid (TaS_2)	57
6.1	Die Ta-4f-Niveaux	57
6.2	Die S-2p-Niveaux	61
7	Zusammenfassung und Ausblick	64

Anhang	67
A Kleine analytische Betrachtungen	68
B Zur Bedienung des Programmes <i>maxent</i>	72
C Die Struktur des Programmes <i>maxent</i>	76
Literatur	78
Abkürzungsverzeichnis	83
Symbolverzeichnis	85

1 Einleitung

Mit der Photoemission und der inversen Photoemission stehen leistungsfähige oberflächenempfindliche Experimente zur Untersuchung der besetzten und unbesetzten elektronischen Struktur von Festkörpern zur Verfügung. In dieser Arbeit wird ein Verfahren verwirklicht und getestet, das den störenden Einfluß der Spektrometerfunktion auf die gemessenen Spektren in der Photoemission und inversen Photoemission weitgehend beseitigt. Es kann nunmehr aus den (inversen) Photoemissionsspektren direkt auf den (inversen) Photostrom zurückgeschlossen werden. Das Verfahren beruht auf einem Konzept aus der Statistischen Physik, das im Schrifttum als *Bayes' Maximum Entropy Method* (kurz: „MaxEnt“ oder „MEM“) bekannt ist.

Bayes' Maximum Entropy Method gestattet eine geschlossen wahrscheinlichkeitstheoretische Behandlung unterbestimmter, also nicht invertierbarer Probleme und erzielt zugleich eine befriedigende Behandlung des Rauschens. Die Grundidee der Methode besteht darin, den Urbildraum eines Bildelementes einer nicht injektiven – und damit nicht umkehrbaren – Funktion mit einem Wahrscheinlichkeitsmaß zu versehen. In der Physik sind solche nicht injektiven Funktionen zum Beispiel durch beliebige Spektrometer gegeben. Spektrometerfunktionen bilden die physikalische Wirklichkeit auf die Messungen ab. Ist die physikalische Wirklichkeit nun Element eines geeigneten Modellraumes, so erkennt MaxEnt dieses Element im Idealfall als wahrscheinlichstes aller Modelle. Die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung liefert zudem Aussagen über den Fehler der Modellselektion. Bei der im Namen der Methode geführten Entropie handelt es sich um die Konfigurationsentropie des Modells für die physikalische Wirklichkeit.

Der neue Ansatz ersetzt unzulängliche Verfahren aus früherer Zeit wie beispielsweise die Fouriermethoden, die den Sachverhalt nutzen, daß Faltungsintegrale im Fourierraum zu einfachen Produkten werden. Fouriermethoden behandeln das Problem des Rauschens, indem hochfrequente Fourierkoeffizienten zu Null gesetzt und damit Daten ignoriert werden. Mit der Beseitigung hochfrequenter Fourierkoeffizienten ergeben sich als zusätzliche Schwierigkeit in der Folge der künstlich geschaffenen Diskontinuität die sogenannten Gibbs-Oszillationen in der Rücktransformation. Glättet man diese, so ignoriert man wiederum Daten. Fourier-Rücktransformationen führen bei unterbestimmten Problemen zu Singularitäten und sind mithin zur Behandlung dieser Probleme eigentlich völlig ungeeignet, wurden aber dennoch häufig verwandt [1]. Spektroskopiert man andererseits Fourierkoeffizienten bis zu einer bestimmten, durch die Meßtechnik gegebenen Grenzfrequenz, und versucht man, auf die spektroskopierte Funktion zurückzuschließen, so hat man die Schwierigkeit der fehlenden hohen Frequenzen. Eine inverse Fouriertransformation ist dann nur möglich, wenn man zuvor die fehlenden Koeffizienten erfindet. Auch diese Schwierigkeit, die man zum Beispiel in der Radioastronomie kennt, wird durch MaxEnt gelöst.

Die Grundideen des wahrscheinlichkeitstheoretischen Schließens (englisch: „probabilistic inference“, auch „Bayesian reasoning“) entstanden bereits im achtzehnten Jahrhundert.

Im Mittelpunkt der *Maximum Entropy*-Methode steht Bayes' Theorem, das auf Thomas Bayes (1702-1761) zurückgeht und zwischen bedingten Wahrscheinlichkeiten vermittelt. Dagegen stehen erst seit wenigen Jahrzehnten geeignete Rechenmaschinen zur Verfügung, die die numerische Umsetzung der Ideen gestatten. Mit der Verfügbarkeit des numerischen Werkzeugs setzte eine stürmische Entwicklung von MaxEnt sowie eine erhebliche Erweiterung der zugehörigen Theorie und der Anwendungsmöglichkeiten ein. Der Paradigmenwechsel hin zum wahrscheinlichkeitstheoretischen Schließen hat jedoch gerade erst begonnen, und man darf hoffen, daß noch manches wissenschaftliche Geheimnis in der neuen Sichtweise zu einer Trivialität werden wird [2].

In dieser Arbeit sind der *Maximum Entropy* Methode im Anschluß an eine Beschreibung der relevanten Experimente im Abschnitt 2 zwei Kapitel gewidmet. Das Kapitel 3 enthält eine knappe Einführung in die Theorie der Methode und schließt mit einem einfachen Beispiel zur Erläuterung der neuen Begriffe. Das Beispiel behandelt das soeben erwähnte Problem der fehlenden Fourierkoeffizienten. Das Kapitel 4 umfaßt alle Einzelheiten der Umsetzung der Methode für die (inverse) Photoemissionsspektroskopie einschließlich der Tests an bekannten Photoströmen, die mit einer bekannten Spektrometerfunktion zu „Pseudomeßdaten“ gefaltet wurden. Längere Rechnungen, deren Studium für das Verständnis der Methode nicht unbedingt erforderlich ist, sind in den Anhang A ausgelagert. Der im Rahmen dieser Arbeit geschaffene Algorithmus wird in den Anhängen B und C beschrieben.

Im Kapitel 5 werden die Messungen mit direkter und inverser Photoemission an dem Schichtkristall Hafniumdisulfid (HfS_2) vorgestellt. Die im Experiment gewonnenen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur werden mit Ergebnissen theoretischer Betrachtungen verglichen. Das Kapitel 5 enthält also die Ergebnisse des praktischen Teils dieser Arbeit, und dieser Teil geht über die reine Umsetzung der *Maximum Entropy*-Methode sowie deren Anwendung hinaus. Die neue Methode wird im Kapitel 5 auf die Meßergebnisse aus dem inversen Photoemissionsexperiment angewandt.

Im Kapitel 6 sind im Zusammenhang mit der Rumpfniveauspektroskopie an dem Schichtkristall Tantaldisulfid (TaS_2) einige Notizen niedergeschrieben. Insbesondere soll dieser Abschnitt eine Aussicht auf mögliche Anwendungen der *Maximum Entropy*-Methode im Bereich der Rumpfniveauspektroskopie vermitteln. Daneben wird hier der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit geschaffene Anpassungsalgorithmus für Doniach-Sunjic-Profile erprobt.

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Photoemissionsmessungen wurden im zurückliegenden Jahr 1996 im Hamburger Synchrotronstrahlungslaboratorium HASYLAB am Deutschen Elektronensynchrotron DESY durchgeführt.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf mögliche Erweiterungen und Verbesserungen der *Maximum Entropy*-Methode in der (inversen) Photoemission sowie weitere Tests der Methode.

2 Die Experimente

Mit der Photoemission und der inversen Photoemission stehen leistungsfähige Methoden zur Untersuchung der besetzten und unbesetzten elektronischen Struktur von Festkörperoberflächen zur Verfügung. In diesem Kapitel werden die Grundlagen sehr knapp im Hinblick auf die durchgeführten Messungen und insbesondere auch auf die *Maximum Entropy*-Methode erläutert.

2.1 Die Grundlagen

Die inverse Photoemission kann in grober Näherung als Zeitumkehr der Photoemission aufgefaßt werden, so daß die Grundlagen beider Experimente gleichzeitig beschrieben werden können. Im Photoemissionsexperiment wird die Festkörperoberfläche mit Photonen einer Energie von typischerweise $10\text{eV} < h\nu < 100\text{eV}$ angeregt, und die Photoelektronen werden detektiert. Im Inversen Photoemissionsexperiment wird umgekehrt mit Elektronen einer Energie von typischerweise $10\text{eV} < h\nu < 30\text{eV}$ angeregt. Infolge der Anregung gehen Elektronen unter Absorption beziehungsweise Emission von Photonen von Anfangszuständen $|\psi_i\rangle$ in Endzustände $|\psi_f\rangle$ über. Das Prinzip zeigt die Abbildung 2.1.

Eine befriedigende theoretische Beschreibung der (inversen) Photoemission ist aufwendig. Es soll deshalb nicht der Versuch unternommen werden, eine solche Beschreibung hier zu referieren, sondern statt dessen auf [3–8] verwiesen werden. Insbesondere die inverse Photoemission erfordert eine quantenelektrodynamische Beschreibung.

Mit einem einfachen Ansatz läßt sich aber – wegen der Zeitumkehrsymmetrie für beide Methoden – eine qualitative Aussage treffen: Geht man von einer Einteilchenwechselwirkung und einem Störoperator

$$\hat{H}_{WW} = \frac{e}{mc} \vec{\mathbf{A}} \vec{\mathbf{p}} \quad (2.1)$$

mit dem Vektorpotential $\vec{\mathbf{A}}$ und dem Impuls $\vec{\mathbf{p}}$ in Dipolnäherung mit Coulombbeichung und genügend kleinem $|\vec{\mathbf{A}}|$ aus, so kann man die Wahrscheinlichkeit $P_{i \rightarrow f}$ eines Übergangs $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_f\rangle$ nach *Fermis Goldener Regel* zu

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \hat{H}_{WW} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm h\nu) \quad (2.2)$$

abschätzen. Darin ist E_i die Energie des Anfangszustandes und E_f die Energie des Endzustandes. Das positive Vorzeichen vor $h\nu$ steht für inverse, das negative für zeitrichtige Photoemission. Den gesamten Photostrom I_{Ph} erhält man dann durch Summation über alle Anfangs- und Endzustände:

$$I_{Ph} \propto \sum_{i,f} P_{i \rightarrow f}. \quad (2.3)$$

Für die Auswertung des Experimentes geht man von der Energieerhaltung $E_f = E_i - h\nu$ aus. Nimmt man an, daß nur direkte Übergänge stattfinden, bei denen also keine Phononen

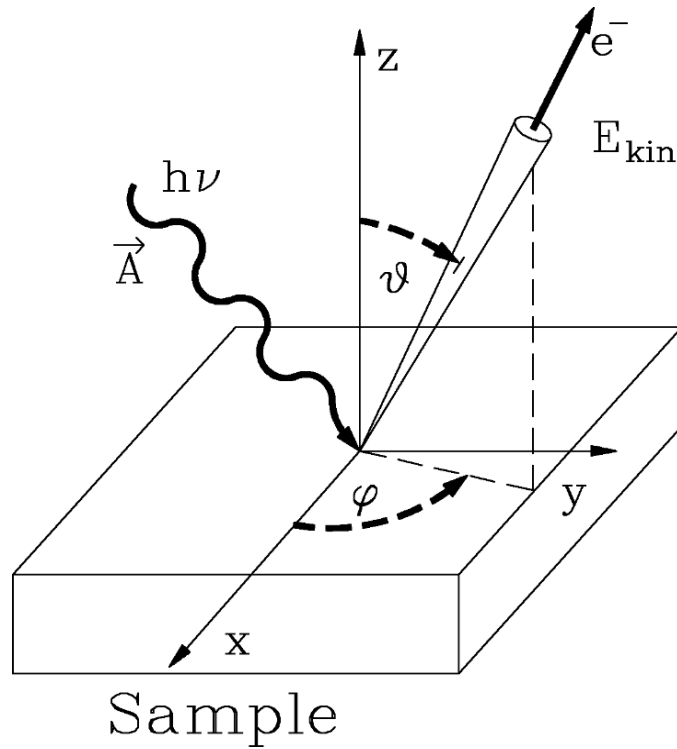


Abb. 2.1: Meßprinzip der direkten winkelaufgelösten Photoemission. \vec{A} ist das Vektorpotential der mit der Energie $h\nu$ eingestrahlteten Photonen. Die Intensität der Elektronen, die die Probe unter den Winkeln ϑ und φ mit einer kinetischen Energie E_{kin} verlassen, wird in einem Energieanalysator gemessen. Die inverse Photoemissionsgeometrie zeichnet sich nur durch die Vertauschung von Einfalls- und Ausfallsrichtung von Photonen und Elektronen aus. (aus [3])

beteiligt sind, und vernachlässigt den Impuls des Photons, der mangels Ruhemasse klein ist, so bleibt der Impuls des Elektrons bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G} erhalten: $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$. Mit der Dispersionsrelation des freien Elektrons im Vakuum

$$E_{\text{vac}}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m}, \quad (2.4)$$

der Näherung der Dispersionsrelation des Elektrons im Kristall durch

$$E_f(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - V_0 \quad (2.5)$$

mit einem konstanten inneren Potential V_0 und der Forderung¹

$$E_f(\mathbf{k}) = E_{\text{vac}}(\mathbf{K}) \quad (2.6)$$

¹Für die inverse Photoemission ist der Index f für den Endzustand durch i für den Anfangszustand zu ersetzen.

gewinnt man

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} - V_0. \quad (2.7)$$

Verlangt man noch, daß die Komponenten des Impulses parallel zur Kristalloberfläche erhalten bleiben ($\vec{\mathbf{k}}_{\parallel} = \vec{\mathbf{K}}_{\parallel}$), so läßt sich der Impuls aus den Meßgrößen bestimmen:

$$|\vec{\mathbf{k}}_{\parallel}| = |\vec{\mathbf{K}}_{\parallel}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin} \sin \vartheta}, \quad (2.8)$$

$$|\vec{\mathbf{k}}_{\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin} \cos^2 \vartheta + V_0} + |\vec{\mathbf{G}}_{\perp}|. \quad (2.9)$$

Darin ist ϑ der Polarwinkel des einfallenden Elektrons (siehe Abbildung 5.1). Durch V_0 ist eine Schwierigkeit in der Bestimmung von k_{\perp} gegeben. Bezüglich k_{\perp} muß also nach weiteren Aufschlüssen zum Beispiel aus Symmetrien in der Dispersion der Strukturen in den gemessenen Spektren gesucht werden.

Man beachte, daß die Näherung durch freie Endzustandspareln gemäß Gleichung 2.5 quantitativ unzureichend ist. Eine Verbesserung kann erreicht werden, wenn die Masse m des freien Elektrons durch seine \vec{k} -abhängige effektive Masse $m^* = m^*(\vec{k})$ ersetzt wird. Noch besser aber ist es, ganz auf die unsichere \vec{k} -Information zu verzichten und den Vergleich zwischen Theorie und Experiment in einem *Electron Transition Plot* (kurz: ET-Plot) vorzunehmen. Im ET-Plot werden die erlaubten Übergänge mit den Energieachsen der Anfangszustände E_i und der Endzustände E_f aufgetragen [5].

Die Photoemission und die inverse Photoemission sind oberflächenempfindlich, das heißt, die typische Eindringtiefe ist von der Größenordnung 10 Å.

2.2 Das Photoemissionsexperiment

Sämtliche in dieser Arbeit vorgestellten Photoemissionsmessungen wurden im Hamburger Synchrotronstrahlungs-Laboratorium HASYLAB vorgenommen. Dabei wurde die Meßapparatur der Arbeitsgruppe mit dem **Winkелеlektronenspektrometer Hoher Auflösung WESPHOA III** verwandt. Das Spektrometer mit einem Energieanalysator von der Gestalt eines Halbkugelsegmentes ist auf einem Goniometer um zwei Achsen beweglich montiert. Die Messungen an Hafniumdisulfid, die im Kapitel 5 vorgestellt werden, stammen vom Meßstand HONORMI am Strahl W3. Die Rumpfniveauspektren des Kapitels 6 stammen vom Strahl BW3. An beiden Strahlen wurde dieselbe Meßapparatur verwandt. Auf die Details dieser Apparatur soll hier nicht eingegangen werden, da die Einzelheiten in früheren Arbeiten bereits beschrieben wurden. Grundsätzliches zum verwendeten Spektrometer und zur Datenaufnahme findet man in [9]. Die Apparatur ist in [10] umfassend beschrieben.

Am HONORMI kann ein Photonenenergiebereich von etwa 10 eV bis 40 eV genutzt werden, am Strahl BW3 steht mit der Magnetstruktur I ein Intervall von etwa 16 eV bis 500

eV und mit der Struktur II von 100 eV bis 1200 eV zur Verfügung [11]. Die am HONORMI erreichbare Gesamtauflösung nimmt mit steigender Photonenenergie monoton ab. Sowohl eine Erhöhung der am Monochromator eingestellten Energie als auch eine Erhöhung der am Energieanalysator eingestellten sogenannten Passenergie, für die der Kugelkondensator passierbar ist, führt zu einer Verschlechterung der Auflösung. Die Halbwertsbreite der Gesamtauflösung bewegt sich typischerweise zwischen $\Delta E \approx 40$ meV für $h\nu = 10$ eV und $\Delta E \approx 100$ meV für $h\nu = 30$ eV.

2.3 Das inverse Photoemissionsexperiment

Die Abbildung 2.2 zeigt den Aufbau des kombinierten (d.h. gewöhnlichen und inversen) Photoemissionsexperimentes (Combined Angle Resolved Photoemission and Inverse Photoemission Spectroscopy, kurz: CARPIP) im Kieler Labor.

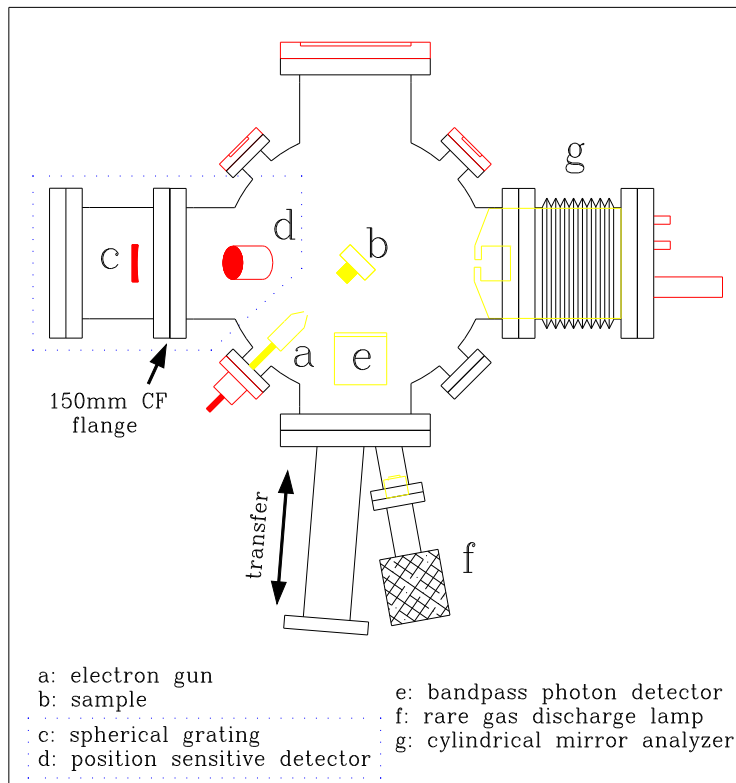


Abb. 2.2: Anordnung der Instrumente in der Hauptkammer der inversen Photoemission. Aus [12].

Das inverse Photoemissionsexperiment enthält im Kern ein Gitterspektrometer (Abb. 2.3). Dieses besteht aus einem Beugungsgitter und einem ortsauffösenden Detektor. Mit dieser Anordnung ist eine gleichzeitige Detektion von Photonen in einem Energieintervall von einigen Elektronenvolt möglich. Da die Energie der anregenden Elektronen ebenfalls durchstimmbare ist, stehen in der inversen Photoemission die gleichen Spektroskopiemodi zur Verfügung wie in der Photoemission mit Synchrotronstrahlung. Ein Grundproblem der inversen Photoemission liegt in der Divergenz der untereinander nicht wechselwirkungsfreien Elektronen des zur Anregung benutzten Strahls. Diese Divergenz verschlechtert

die Auflösung. Ein weiteres Problem der inversen Photoemission liegt in der geringen Zählrate (um etwa fünf Größenordnungen geringer als in der Photoemission [7]), die wiederum auf den geringeren Wirkungsquerschnitt im Vergleich zur Photoemission zurückzuführen ist. Um in vernünftiger Zeit Spektren mit guter Statistik zu erzielen, muß die Gesamtauflösung der inversen Photoemissionsspektroskopie gegenüber der gewöhnlichen Photoemission deutlich schlechter bleiben. Mit dem Kieler Experiment kann eine Gesamtauflösung von etwa $\Delta E = 360$ meV FWHM erzielt werden [12]. Da die Auflösung der inversen Photoemission zur Zeit prinzipiell nicht wesentlich verbessert werden kann, empfiehlt sich hier die Anwendung der *Maximum Entropy*-Methode in besonderem Maße. Die Spektrometerfunktion wird mit einer Gaußfunktion außerdem vermutlich schlecht modelliert und ist abhängig von der Anregungsenergie und der detektierten Energie [3, 6, 13]. Alle diese Eigenschaften sind Herausforderungen an die *Maximum Entropy*-Methode.

Im Kieler Labor besteht die Möglichkeit, die inverse Photoemission mit der Photoemission zum sogenannten CARPIP-Experiment [14] zu verbinden, wobei die Photoemission dann mit den Photonen der Energie von $h\nu = 21.22$ eV einer He-Gasentladungslampe angeregt wird. Das zur CARPIP gehörige Photoemissionsexperiment ist von verhältnismäßig geringer Güte, da die Auflösung mit $\Delta E > 100$ meV FWHM relativ schlecht und der Energieanalysator nicht beweglich ist. Für die Winkelauflösung muß also die Probe verdreht werden, wodurch sich der Impulsvektor der anregenden Photonen bezüglich der Probenormalen ändert. Das Photoemissionsexperiment dient jedoch nur zur Erzeugung einer wohlgeichteten Energieskala für CARPIP. Hat man in der Photoemission einmal deutliche Strukturen identifiziert, kann man die Details mit den besser auflösenden Experimenten vermessen. Mit CARPIP kann die Bandlücke eines Halbleiters sehr genau vermessen werden.

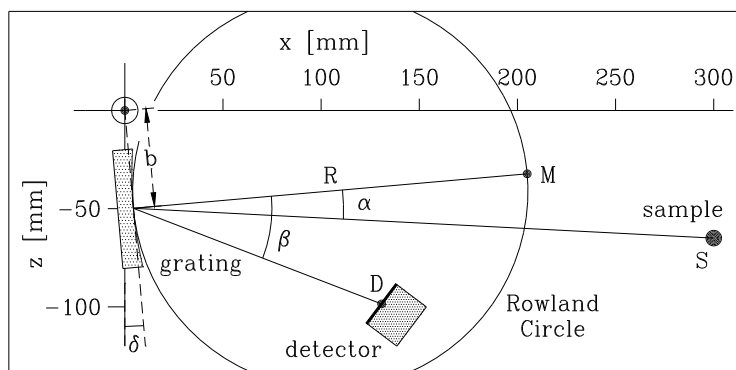


Abb. 2.3: Maßstabgetreue Seitenansicht des Gitterspektrometers aus [12]. Die Anordnung von Probe und Detektor außerhalb des Rowland-Kreises ermöglicht eine besonders kompakte Bauweise, ohne daß gestreute Elektronen direkt von der Probe auf den Detektor gelangen können.

3 Die Grundlagen der *Maximum Entropy*-Methode

In diesem Kapitel werden die grundlegenden, von der jeweiligen Anwendung unabhängigen Prinzipien („*first principles*“) der *Maximum Entropy*-Methode vorgestellt und an einem Beispiel erläutert, das von dem in dieser Arbeit vorgenommenen Einsatz in der (inversen) Photoemission völlig abstrahiert und so die Allgemeinheit des Ansatzes in der Datenanalyse unterstreicht.

3.1 Erste Prinzipien

In den vergangenen Jahren war eine ständig wachsende Zahl von Veröffentlichungen in den verschiedensten Teilgebieten der Physik zu beobachten, die sich in ihren Schlussfolgerungen auf die *Maximum Entropy*-Methode (MaxEnt) beriefen [15]. Diese Methode ist nicht grundlegend neu, da sie auf altbekannte Prinzipien aus der Wahrscheinlichkeitstheorie zurückgeführt und insbesondere als Spezialfall der Maximum Likelihood-Methode [16] beziehungsweise einer größeren Klasse von Regularisierungsmethoden [17] aufgefaßt werden kann.

Dem Maximum Likelihood-Prinzip und dem daraus resultierenden Maximum Entropie-Prinzip liegt *Bayes' Theorem*² zugrunde:

Seien X und Y Zufallsgrößen. Sei $P(X, Y)$ die Wahrscheinlichkeit des Ereignisses (X, Y) , also die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Eintretens von X und Y . Sei ferner $P(X|Y)$ die bedingte Wahrscheinlichkeit des Eintretens von X , falls Y eingetreten ist. Dann gilt nach Bayes' Theorem

$$P(X, Y) = P(X|Y)P(Y) = P(Y|X)P(X) \quad (3.1)$$

und mithin

$$P(X|Y) = P(Y|X) \frac{P(X)}{P(Y)}. \quad (3.2)$$

Bezeichnet X ein zu testendes physikalisches Modell und Y vorhandene Meßdaten, so gibt $P(X|Y)$ die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit des Modells bei gegebenen Daten. Im Schrifttum wird $P(X|Y)$ auch „Evidenz des Modells“ bei gegebenen Daten genannt. $P(Y|X)$ ist die Wahrscheinlichkeit der Daten bei gegebenem Modell und heißt in der Literatur häufig *Likelihood Function*. Dies ist etwas mißverständlich, da ja eigentlich die linke Seite von Gleichung 3.2 so heißen müßte. $P(Y)$ ist die Evidenz der Daten. $P(X)$ schließlich heißt **Prior Probability Function**.

In den meisten Aufgabenstellungen kann das physikalische Modell mit einer abzählbar

²Thomas Bayes (1702–1761), englischer Mathematiker und Statistiker sowie anglikanischer Geistlicher, untersuchte erstmals, wie aus empirisch gewonnenen Daten auf eine zugrundeliegende „Wahrscheinlichkeit von Ursachen“ zurückgeschlossen werden kann [18].

endlichen Menge von Parametern beschrieben werden. X kann dann durch einen Parametervektor \vec{f} ausgedrückt werden. Die vorhandenen Meßdaten seien in dem Vektor \vec{g}^{exp} zusammengefaßt, die vom Modell vorhergesagten Meßdaten seien mit $\vec{g}^{theo} = \vec{g}^{theo}(\vec{f})$ bezeichnet. Gleichung 3.2 nimmt dann die folgende Form an:

$$P(\vec{f}|\vec{g}^{exp}) = P(\vec{g}^{exp}|\vec{f}) \frac{P(\vec{f})}{P(\vec{g}^{exp})}. \quad (3.3)$$

Um Parameter λ_i , die zusätzliche experimentelle Rahmenbedingungen beschreiben, kann diese Gleichung gegebenenfalls erweitert werden:

$$P(\vec{f}|\vec{g}^{exp}, \vec{\lambda}) = P(\vec{g}^{exp}|\vec{f}, \vec{\lambda}) \frac{P(\vec{f}|\vec{\lambda})}{P(\vec{g}^{exp}|\vec{\lambda})}. \quad (3.4)$$

Das wahrscheinlichste Modell \vec{f}^* ist nun dasjenige mit maximalem $P(\vec{f}|\vec{g}^{exp}, \vec{\lambda})$, das heißt, dasjenige mit der Eigenschaft „**Maximum Likelihood**“, womit dieser Begriff auch bereits erklärt ist. Um das wahrscheinlichste Modell nach Gleichung 3.4 ermitteln zu können, sind analytische Ausdrücke für die Likelihood-Funktion $P(\vec{g}^{exp}|\vec{f}, \vec{\lambda})$ und die Prior Probability-Funktion $P(\vec{f}|\vec{\lambda})$ zu gewinnen. Solange nur die Lage \vec{f} des Maximums von $P(\vec{f}|\vec{g}^{exp}, \vec{\lambda})$ berechnet zu werden braucht, darf der Proportionalitätsfaktor $P(\vec{g}^{exp}|\vec{\lambda})$ unbeachtet bleiben. Im allgemeinen konvergiert die Likelihood-Funktion mit wachsender Anzahl der Meßdaten ($N_d \rightarrow \infty$) gegen eine Gaußfunktion [16, S.6ff.]. Mithin ist

$$P(\vec{g}^{exp}|\vec{f}, \vec{\lambda}) \propto \exp\left(-\frac{1}{2}\chi^2\right) \quad (3.5)$$

mit

$$\chi^2 := \sum_{k=1}^{N_d} \frac{(g_k^{exp} - g_k^{theo}(\vec{f}))^2}{\sigma_k^2}. \quad (3.6)$$

Die Besonderheit der Maximum Entropy-Methode liegt nun in der Wahl der Prior Probability-Funktion, die erst bedeutsam wird, wenn Daten in zu geringer Zahl, also mathematisch unterbestimmte Probleme vorliegen. Man kann zeigen ([15, S.19ff.], [19], Anhang A), daß die Wahl

$$P(\vec{f}|\vec{\lambda}) \propto \exp(\alpha S) \quad (3.7)$$

mit der *Shannon-Jaynes-Entropie*

$$S(h) = \sum_{i=1}^{N_p} \left(h_i - m_i - h_i \ln \left(\frac{h_i}{m_i} \right) \right) \quad (3.8)$$

und einer geeigneten Konstanten α , die in den nachfolgenden Abschnitten noch mehrfach diskutiert werden wird, zu wahrscheinlichkeitstheoretisch richtigen Ergebnissen führt. Für die Herleitung genügt dabei als einziges Axiom, daß Wahrscheinlichkeitsverteilungen

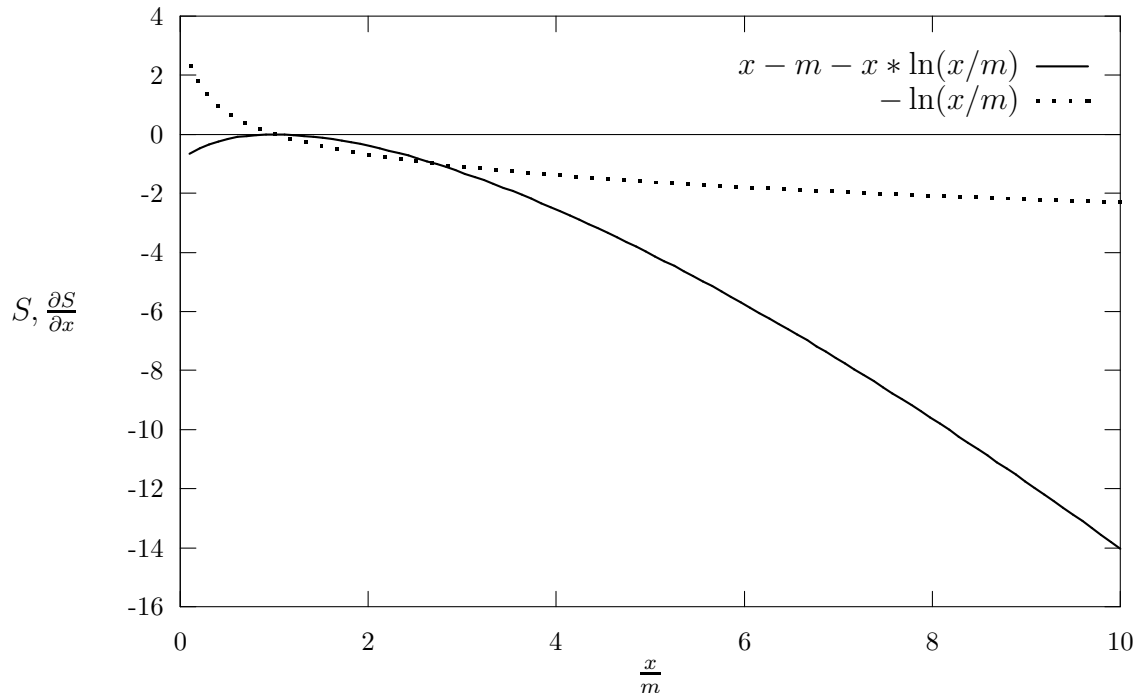


Abb. 3.1: Skizze der Funktion $S = x - m - x * \ln(\frac{x}{m})$ sowie deren Ableitung $\frac{dS}{dx} = -\ln(\frac{x}{m})$. Das Maximum liegt bei $x = m$.

observabel sein müssen. Die h_i sind die rekonstruierten Daten in einem geeigneten Koordinatenraum — also Funktionen von \vec{f} —, und die m_i sind ein geeignetes Maß auf diesem Raum. Anschaulich bewirken die m_i eine Gewichtung des Beitrags der Daten h_i zur Entropie. Die m_i können damit das Vorwissen des Experimentators aufnehmen. Die Wahl $m_i = m_0 = \text{const.} \quad \forall i \in \{0, \dots, (N_p - 1)\}$ (N_p Anzahl der Koordinaten) bedeutet, daß eine Gleichverteilung erwartet wird, das heißt in der Sprache der Bayesianer³, daß ein „flat prior“ angenommen wird. Die m_i und α erscheinen übrigens als Integrationskonstanten in der Herleitung der *Prior Probability Function*. Zwischen den h_i und g_i^{theo} vermittelt eine Koordinatentransformation [15, S.19ff.]. In dieser Arbeit wird schlicht die Identität $h_i = g_i^{\text{theo}}$ benutzt. Die Abbildung 3.1 zeigt den Graphen der auf eine Dimension reduzierten Shannon-Jaynes-Entropie-Funktion gemäß Gleichung 3.8.

Der Entropieterm vermindert die Wahrscheinlichkeit „komplizierter“ Modelle und entspricht damit der Forderung, unter allen möglichen Modellen das einfachste auszuwählen. Das heuristische Prinzip, daß Modelle (Theorien) möglichst einfach sein müssen, ist in den Naturwissenschaften seit langem als „Ockham’s razor“ bekannt⁴. Die Maximum Entropy-Methode zeichnet sich also dadurch aus, daß sie „Ockham’s razor“ enthält.

³Scherzhafte Bezeichnung eines Anhängers der Statistik nach Bayes

⁴William of Ockham (auch: Occam, *Ockham (Surrey) um 1285, †München nach 1347, Begründer der modernen Philosophie der Trennung von Glauben und Wissen): „Essentia non sunt multiplicanda praeter necessitatem.“ [18]

Der MaxEnt-Ansatz führt mit den Gleichungen 3.3, 3.5 und 3.7 schließlich auf die Aufgabe, den Ausdruck

$$\exp\left(\alpha S - \frac{1}{2}\chi^2\right) \quad (3.9)$$

und damit

$$\alpha S - \frac{1}{2}\chi^2 \quad (3.10)$$

zu maximieren beziehungsweise

$$\frac{1}{2}\chi^2 - \alpha S \quad (3.11)$$

zu minimieren. Dabei fällt die formale Analogie der Gleichung 3.11 mit der thermodynamischen freien Energie $F = U - TS$ auf, wobei α die Rolle der Temperatur übernimmt. Eigentlich müßte die Methode der maximalen Entropie mithin **Methode der minimalen freien Energie** heißen.

In einer Datenauswertung nach der Maximum Entropie-Methode ist α ebenfalls nach Bayes' Theorem als Maximum der Evidenz

$$P(\alpha|\vec{g}^{exp}, \vec{\lambda}) \propto P(\vec{g}^{exp}|\alpha, \vec{\lambda}) \frac{P(\alpha|\vec{\lambda})}{P(\vec{g}^{exp}|\vec{\lambda})} \quad (3.12)$$

in Analogie zur Gleichung 3.3 zu gewinnen [17, 20, 21]. Brauchbare, aber weniger befriedigende Ergebnisse können auch mit der *ad hoc* Annahme erzielt werden, daß χ^2 proportional der Anzahl N_d der Meßwerte sein müsse. Dies bedeutet, daß ein bestimmter „Misfit“ für den gegebenen Datensatz festgesetzt wird [22]. Man gelangt so zu einer einfacheren Bestimmungsmöglichkeit für α .

Setzt man $\alpha = 0$, so erhält man den Spezialfall des herkömmlichen χ^2 -Fits. Ein zu kleines α bewirkt im allgemeinen ein „Overfitting“ der Daten, ein zu großes α dagegen ein „Oversmoothing“. Es wird damit klar, wie wichtig die Bestimmung des richtigen α ist. In der Sprache der Thermodynamik hieße dies, die Temperatur zu ermitteln. Man beachte, daß α mit einer Dimension behaftet ist und mithin abhängig vom jeweiligen Problem skaliert.

Die Maximum Entropie – Methode gehört mit ihrer speziellen Prior Probability-Funktion gemäß Gleichung 3.7 – wie eingangs angedeutet – zu einer größeren Klasse sogenannter **Regularisierungsmethoden**, die anstelle des Terms aus (3.7) auch andere, dem Problem angepaßte *Regularisierungsfunktionen* zulassen.

3.2 Ein Beispiel

Die eingeführten Begriffe veranschaulicht das folgende Beispiel⁵. Wir nehmen an, daß eine gerade Funktion $f(x)$ im Intervall $x \in [0, 1]$ zu ermitteln sei. Als Meßdaten liegen zehn

⁵Diese Darstellung folgt [15, S.13ff]. Die Meßdaten sind anders gewählt.

k	0	1	2	3	4
g_k	200	-75.31	-107.03	142.26	-19.51
k	5	6	7	8	9
g_k	-101.78	92.62	13.58	-86.06	53.69

Tab. 3.1: Die gemessenen Fourierkoeffizienten

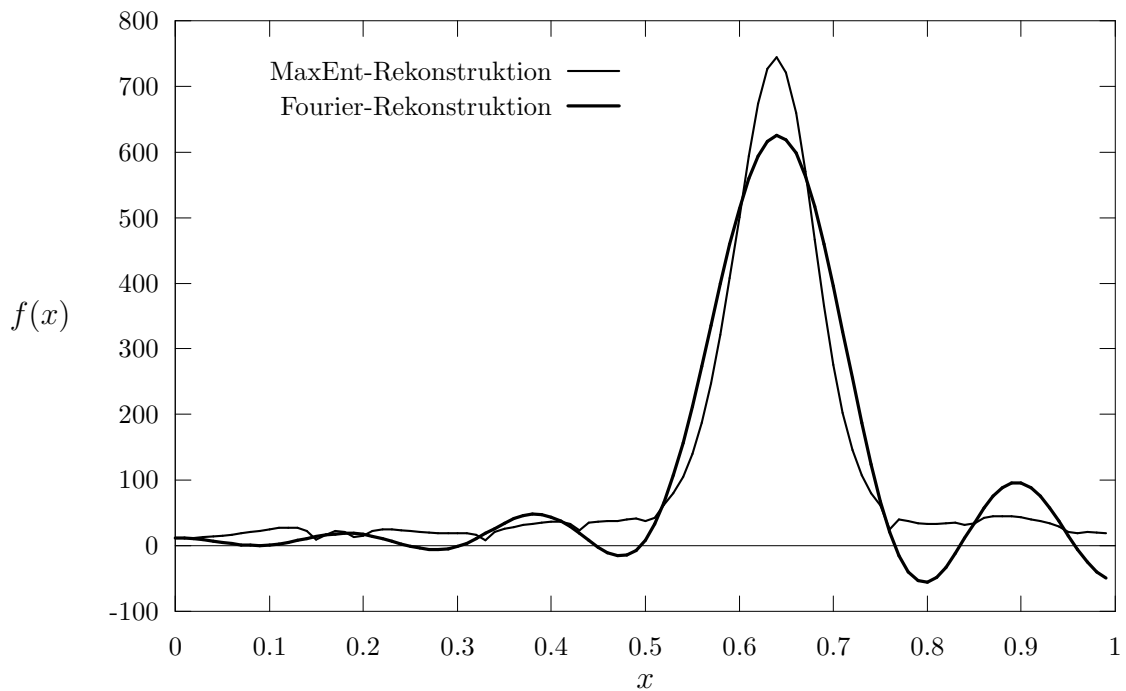


Abb. 3.2: Vergleich einer Fourier- und einer MaxEnt-Rekonstruktion der Funktion f im Intervall $[0, 1]$. Nähere Erläuterungen im Text.

Fourierkoeffizienten

$$g_k = 2 \int_0^1 f(x) \cos(\pi k x) dx \quad (3.13)$$

mit $k = 0, \dots, 9$ gemäß Tabelle 3.1 vor.

Für die numerische Behandlung wird das Integral 3.13 durch eine Riemannsche Summe genähert:

$$g_k = \frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n \cos\left(\frac{\pi k n}{N}\right) \quad (3.14)$$

Darin ist

$$f_n = f\left(\frac{n}{N}\right) \quad (3.15)$$

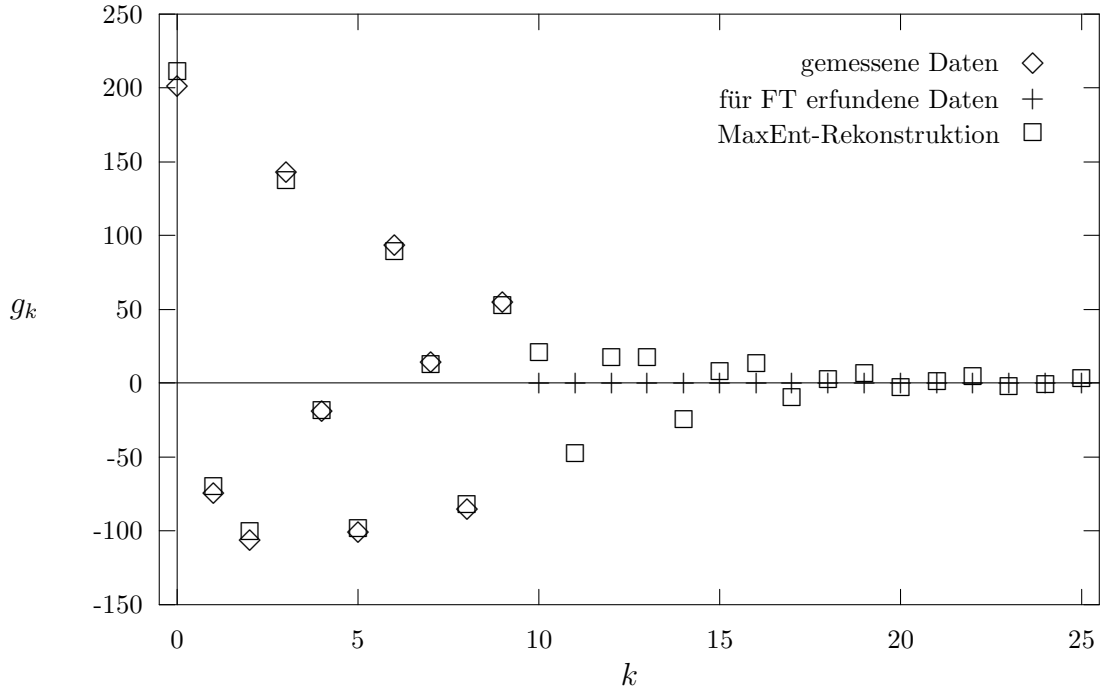


Abb. 3.3: Die Fourierkoeffizienten der mit MaxEnt rekonstruierten Funktion und die Messdaten g_k . Man beachte, daß die MaxEnt-Rekonstruktion Koeffizienten $g_k \neq 0$ mit $k > 9$ ergibt.

und N eine große Zahl. Die zu den Fourierkoeffizienten 3.13 gehörige Fourierreihe lautet

$$f(x) = \frac{g_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} g_k \cos(\pi k x). \quad (3.16)$$

Wären sämtliche g_k bekannt, wäre die Aufgabe, $f(x)$ zu finden, mit Gleichung 3.16 gelöst. In der vorliegenden Aufgabe sind aber nur die ersten zehn Koeffizienten bekannt. Es muß daher versucht werden, die unbekannte Funktion anhand der wenigen Daten zu rekonstruieren. Hier sollen eine Fourier- und eine MaxEnt-Rekonstruktion der Funktion f miteinander verglichen werden, wobei für MaxEnt die Näherung 3.14 zugrundegelegt werden muß und die f_n die Rolle der Fitparameter übernehmen, d.h. numerisch variiert werden.

Es gilt mit den Bezeichnungen aus dem einführenden Abschnitt $\vec{g}^{exp} = \{g_k\}_{k=0..9}$,

$$g_k^{theo} = \frac{2}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f_n \cos\left(\frac{\pi k n}{N}\right), \quad (3.17)$$

$$\chi^2 = \sum_{k=0}^9 \left(\frac{g_k^{exp} - g_k^{theo}}{\sigma_k} \right)^2 \quad (3.18)$$

und

$$S = \sum_{n=0}^{N-1} \left(f_n - m_n - f_n \ln\left(\frac{f_n}{m}\right) \right) \quad (3.19)$$

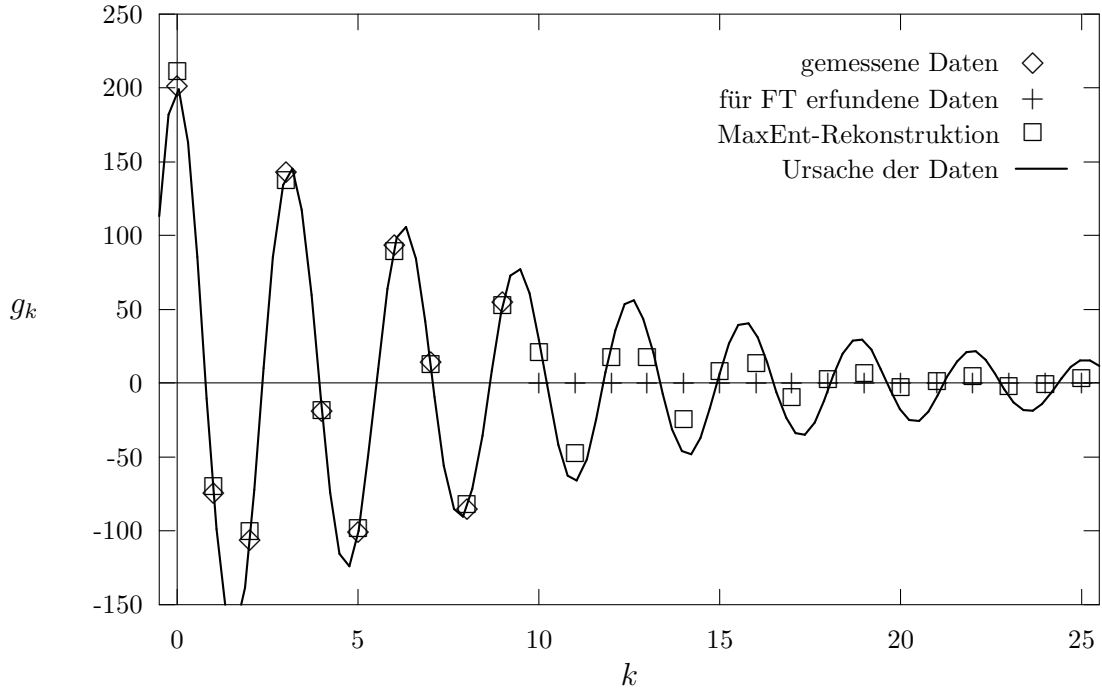


Abb. 3.4: Die MaxEnt-Rekonstruktion extrapoliert richtig, wie sich hier zeigt: Die durchgezogene Kurve ist der Graph einer gedämpften Schwingung $g(k) = 200 \cos(2k) \exp(-0.1k)$, die in Schritten von 1 abgetastet wurde, um die Meßdaten („toy data“) zu erzeugen.

mit einem *flat prior* $m_n = m \quad \forall n$. Der Regularisierungsparameter α wurde nach der Bedingung $\chi^2 = K$ festgelegt, worin $K = 10$ die Anzahl der Meßdaten ist. Dabei wurde ein konstanter Fehler $\sigma_k = 5 \quad \forall k \in \{0, \dots, 9\}$ angenommen. Zusätzlich wurde der MaxEnt-Rekonstruktion die Zwangsbedingung der Positivität auferlegt, d.h., $f_n \geq 0 \quad \forall n \in \{0, \dots, N-1\}$.

Die Abbildung 3.2 zeigt einen Vergleich der beiden Rekonstruktionen⁶. In der Fourierrekonstruktion wurden alle Fourierkoeffizienten g_k mit $k > 9$ zu Null gesetzt und mit dieser Wahl Gleichung 3.16 benutzt (erfundene Daten in der Abbildung 3.3). In der MaxEnt-Rekonstruktion wurde in Gleichung 3.17 $N = 100$ gewählt.

Die Fourierkoeffizienten der rekonstruierten Funktionen sind der Abbildung 3.3 zu entnehmen. Welche Rekonstruktion in diesem Fall die beste ist, läßt sich nicht entscheiden, da ja die tatsächliche Funktion nicht bekannt ist. Jedoch ist die Annahme $g_k = 0 \quad \forall k > 9$ sicher nicht sehr sinnvoll. Dagegen extrapoliert die *Maximum Entropy*-Methode die Fourierkoeffizienten richtig, wie die Abbildung 3.4 zeigt: Die g_k wurden erzeugt, indem eine gedämpfte Schwingung abgetastet wurde. Die Koeffizienten der MaxEnt-Rekonstruktion folgen dieser Schwingung auch für g_k mit $k > 9$.

Man beachte, daß die Fourierrekonstruktion eine inverse Transformation \mathcal{T}^{-1} vom Raum

⁶Die MaxEnt-Rekonstruktion erfolgte mit Hilfe eines universellen Minimierungsalgorithmus für hochdimensionale Parameterräume nach der Variable-Metrik-Methode [23].

der Meßwerte in den Raum des Modells, also in unserem Beispiel den Raum aller stetigen, geraden Funktionen $\mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ erfordert. In unserem Beispiel ist \mathcal{T}^{-1} durch Gleichung 3.16 gegeben. Die Transformation \mathcal{T} vom Modellraum in den Raum der Meßwerte ist jedoch nicht invertierbar, sobald die Meßwerte als verrauscht oder unvollständig angenommen werden müssen. In unserem Fall wird die Invertierbarkeit erreicht, indem Meßwerte erfunden werden, nämlich die $g_k = 0$ für $k > 9$. Die MaxEnt-Rekonstruktion vermeidet die inverse Transformation.

4 Die Anwendung der Methode in der (inversen) Photoemission

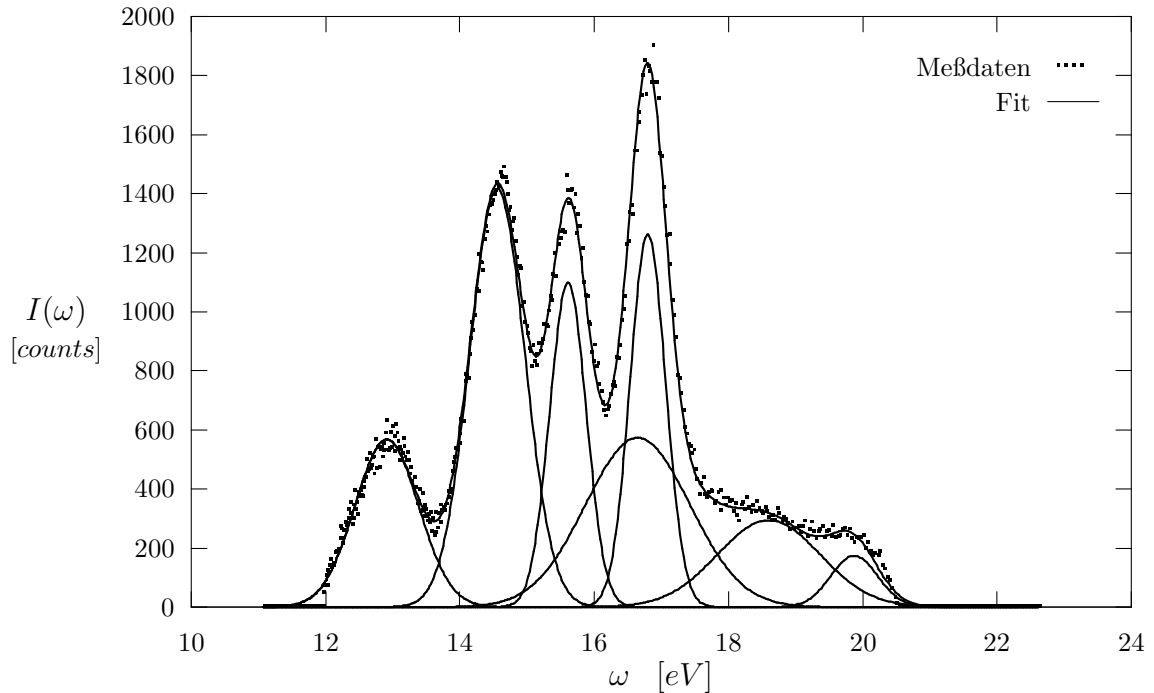


Abb. 4.1: Beispiel für einen unvoreingenommenen χ^2 -Fit von 7 Gaußpeaks an einem Spektrum aus inverser Photoemission an C_{60} (Spektrum aus [24]). Die Skala der Intensität $I(\omega)$ ist die Anzahl der detektierten Ereignisse (hier Photonen). Nähere Erläuterungen im Text. (Energieskala in eV mit willkürlichem Nullpunkt)

In diesem Kapitel wird die Anwendung der *Maximum Entropy*-Methode auf die Auswertung von Meßdaten in der Photoemissions- (PES) und inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) diskutiert.

Insbesondere die inverse Photoemission leidet unter einer vergleichsweise geringen Energieauflösung und mithin einer geringen Güte der Meßwerte (siehe Kapitel 2). In der Photoemission nehmen die Schwierigkeiten mit zunehmender Anregungsenergie (XPS-Bereich) erheblich zu. (Eine Zusammenfassung der heutzutage in der Photoemissionsspektroskopie eingesetzten Auswertemethoden findet man zum Beispiel in [25].)

Die in unserer Arbeitsgruppe benutzte Methode der Auswertung von Spektren der (inversen) Photoemission [26], eine gewisse Anzahl von angenommenen Peaks einer festgelegten Profilform mit ihrer jeweiligen Anfangslage vorzugeben, um dann mit einem Algorithmus einen χ^2 -Fit bezüglich Lage, Höhe und Breite dieser Peaks vorzunehmen, ist in mancher Hinsicht unbefriedigend. So wird ein χ^2 -Fit im allgemeinen umso besser, je größer die Anzahl der angepaßten Peaks ist – bis die Anzahl der Peaks mit der Anzahl der Meßpunkte

übereinstimmt. Die so gewonnene Lösung ist aber natürlich physikalisch nicht sinnvoll. Ein weiteres Grundproblem bei der Anpassung von Profilen ist die Mehrdeutigkeit, das heißt, die Abhängigkeit des Fitergebnisses von den Startwerten der Anpassung. Schließlich fehlt die exakte Rechtfertigung, die Positionen der angepaßten Peaks als Maxima der elektronischen Zustandsdichte zu identifizieren.

Ein Beispiel für einen Fit eines mit inverser Photoemission am „Buckminsterfulleren“ C_{60} gewonnenen Spektrums [24] mit Gaußprofilen zeigt die Abbildung 4.1. Hier wurde von 10^3 Zufallsstartparametersätzen ausgehend minimiert und derjenige Fit mit dem kleinsten χ^2 ausgewählt.

Nach der bestehenden Methode werden die freien Parameter des χ^2 -Fits durch Vorgaben des Experimentators so weit eingeschränkt, daß ein physikalisch sinnvolles, aber nicht unbedingt richtiges Fit-Ergebnis erzwungen wird. Zudem können ausschließlich Kurven angepaßt werden, die sich aus einer Mischung von Gauß- und Lorentz-Profilen ergeben. Die Anpassung von Gaußprofilen ist gerechtfertigt, wenn das Photostromprofil und die Spektrometerfunktion gaußförmig sind, da dann auch das Profil im gemessenen Spektrum gaußförmig ist. Die Halbwertsbreite des angepaßten Profils ergibt sich aus der quadratischen Addition der Halbwertsbreiten des Photostromprofils und der Spektrometerfunktion [27].

Ist aber die Spektrometerfunktion asymmetrisch – wie etwa im inversen Photoemissionsexperiment –, so ist eine Anpassung eines Spektrums mit symmetrischen Profilen nicht mehr gerechtfertigt. Dies ist Anlaß genug, nach einer Methode zu suchen, die den Einfluß der Spektrometerfunktion aus den Meßdaten numerisch „entfernt“.

Man kann versuchen, die spektrale Photostromdichte an der Probe durch eine stückweise lineare Funktion zu rekonstruieren. In anderen Worten: Man kann versuchen, das Urbild der Spektrometerfunktion zu berechnen. Da die Spektrometerfunktion nicht injektiv und mithin nicht umkehrbar ist, kann natürlich nur eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die möglichen Urbilder angegeben werden. Dies ist eine klassische Anwendung von MaxEnt!

Bevor die Anwendung der Maximum-Entropie-Methode zur Rekonstruktion der Photostromdichte ausführlich erläutert wird, soll noch je ein Abschnitt den verfügbaren numerischen Methoden und der Anpassung von Spektren gewidmet werden.

4.1 Numerische Methoden

Die Anpassung von Profilen beziehungsweise Rekonstruktion des Photostroms erfordert geeignete numerische Verfahren. Für χ^2 -Fits hat sich die sogenannte Levenberg–Marquardt-Methode ([26], [29, S.683ff]) bewährt. Diese nutzt spezifische Eigenschaften von χ^2 und ist mithin für andere Aufgaben nicht verwendbar. Es wird deshalb auf die etablierte Variable–Metrik–Methode zurückgegriffen, die ebenso wie die Methode der konjugierten Gradienten neben dem Funktionswert auch die Berechnung der partiellen Ableitungen der Funktion nach den Fitparametern erfordert.

Die Grundidee der Variable-Metrik-Methode besteht in dem iterativen Aufbau der Inversen W der Hesse-Matrix W^{-1} durch eine Folge von Matrizen W_n mit der Eigenschaft $\lim_{n \rightarrow \infty} W_n = W$. W heißt auch Fehlermatrix oder Metrischer Tensor.

Die zu minimierende Funktion $Q = Q(\vec{x})$ hat in der Nähe des Punktes \vec{x}_n in quadratischer Näherung die Form

$$Q(\vec{x}) = Q(\vec{x}_n) + (\vec{x} - \vec{x}_n) \vec{\nabla} Q(\vec{x}_n) + \frac{1}{2} (\vec{x} - \vec{x}_n) W^{-1} (\vec{x} - \vec{x}_n). \quad (4.1)$$

Mithin gilt

$$\vec{\nabla} Q(\vec{x}) = \vec{\nabla} Q(\vec{x}_n) + W^{-1} (\vec{x} - \vec{x}_n). \quad (4.2)$$

In der Variable-Metrik-Methode wird nun der nächste Punkt \vec{x}_{n+1} aus der Bedingung $\vec{\nabla} Q(\vec{x}) = 0$, also

$$\vec{x} - \vec{x}_n = -W \vec{\nabla} Q(\vec{x}_n) \quad (4.3)$$

bestimmt. W ist dabei anfangs eine recht ungenaue, aber stets symmetrische und positiv definite Approximation der Inversen der Hesse-Matrix, die schrittweise verbessert wird. Als Startwert für W wird häufig schlicht die Einheitsmatrix $\mathbf{1}$ verwandt. $W \equiv \mathbf{1}$ ist im übrigen der Spezialfall der Newton-Minimierungsmethode, die der Variable-Metrik-Methode unterlegen ist, da die jeweils nächste Suchrichtung stets senkrecht zur jeweils aktuellen ist. Die schrittweise Verbesserung der Metrik erfolgt bei der in dieser Arbeit benutzten *Davidon-Fletcher-Powell-Formulierung* (DFP) der Methode nach der Formel

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_{n+1} = \mathbf{W}_n + & \frac{(\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n) \otimes (\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n)}{(\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_n) (\nabla Q_{n+1} - \nabla Q_n)} \\ & - \frac{[\mathbf{W}_n (\nabla Q_{n+1} - \nabla Q_n)] \otimes [\mathbf{W}_n (\nabla Q_{n+1} - \nabla Q_n)]}{(\nabla Q_{n+1} - \nabla Q_n) \mathbf{W}_n (\nabla Q_{n+1} - \nabla Q_n)}. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Das Symbol \otimes steht für das Produkt, das aus zwei Vektoren \vec{x} und \vec{y} eine Matrix erzeugt, deren Komponente ij durch $x_i y_j$ gegeben ist. Daneben existiert noch eine zweite Formulierung nach Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno (BFGS), die sich von der DFP-Formulierung nur geringfügig unterscheidet.

Ausführliche Erläuterungen zur Variable-Metrik-Methode findet man in [23] und [29, S.425ff].

Es darf nicht verschwiegen werden, daß Maximum-Entropie-Minimierungen auch dem Variable-Metrik-Algorithmus erhebliche Schwierigkeiten bereiten. Denn während bei linearen χ^2 -Fits der Gestalt

$$\chi^2 = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\sum_j \mathcal{M}_{ij} x_j - y_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (4.5)$$

mit einer Matrix \mathcal{M} und Fitparametern x_j sowie Konstanten y_i und σ_i

$$\frac{\partial}{\partial x_\kappa} \chi^2 = \sum_i \frac{\sum_j \mathcal{M}_{ij} x_j - y_i}{\sigma_i^2} \mathcal{M}_{i\kappa} \quad (4.6)$$

und mithin

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\kappa \partial x_\iota} \chi^2 = \sum_i \frac{\mathcal{M}_{i\kappa} \mathcal{M}_{i\iota}}{\sigma_i^2} \quad (4.7)$$

gilt und damit die Hesse-Matrix konstant ist, tritt durch die Entropie S ein koordinatenabhängiger Anteil auf der Diagonalen hinzu:

$$S = \sum_i \left(x_i - m_i - x_i \ln \left(\frac{x_i}{m_i} \right) \right) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_\kappa} S = - \ln \left(\frac{x_\kappa}{m_\kappa} \right) \quad (4.9)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\kappa \partial x_\iota} S = - \frac{1}{x_\kappa} \delta_{\kappa\iota}. \quad (4.10)$$

Für kleine x_i wird also die Hesse-Matrix von der sogenannten Entropie-Metrik $g_{ij} = \frac{1}{x_i} \delta_{ij}$ beherrscht. Die Hesse-Matrix wird damit stark ortsabhängig und die Approximation der Fehlermatrix durch den Variable-Metrik-Algorithmus verliert mithin sehr schnell an Wert. Ein zusätzliches Problem für den Algorithmus ergibt sich aus der Zwangsbedingung positiver x_i . Dieses kann jedoch einfach durch die Wahl einer geeigneten Parametrisierung gelöst werden, in welcher die Zwangsbedingung automatisch erfüllt ist – hierzu in einem späteren Abschnitt mehr.

Neben den erwähnten allgemeinen Minimierungsalgorithmen existieren – motiviert durch die geschilderten Schwierigkeiten – mittlerweile auch Algorithmen, die speziell für Maximum-Entropie-Anwendungen entwickelt wurden und die besonderen Eigenschaften der Regularisierung durch Gleichung 3.8 berücksichtigen [30, 31]. Insbesondere wird vorgeschlagen, die Suchrichtungen nicht in der Hesse-Metrik, sondern gleich in der Entropie-Metrik zu gewinnen, also Gleichung 4.3 durch $\vec{x} - \vec{x}_n = \vec{x}_n \vec{\nabla} Q(\vec{x}_n)$ zu ersetzen. Fertige Programme, die kommerziell vertrieben werden, existieren insbesondere für Anwendungen in der Bildverarbeitung⁷.

4.2 Exkurs: Anpassung der Spektren

In diesem Abschnitt soll kurz auf die Anpassung von Profilen vorgegebener Form eingegangen werden. Im Zuge des Studiums der Maximum-Entropie-Methode kann dieser Abschnitt überschlagen werden.

Die anzupassenden Profile sind beliebige zweimal stetig differenzierbare Funktionen. Im einfachsten Falle wird eine Summe aus N_G Gaußprofilen der Gestalt

$$h_{\xi_i, x_i, \sigma_i}(x) = \xi_i e^{-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma_i^2}}. \quad (4.11)$$

⁷So hat beispielsweise ein Algorithmus namens MEMSYS aus dem Hause „Maximum Entropy Data Consultants Ltd.“, England, Verbreitung gefunden [32, 33].

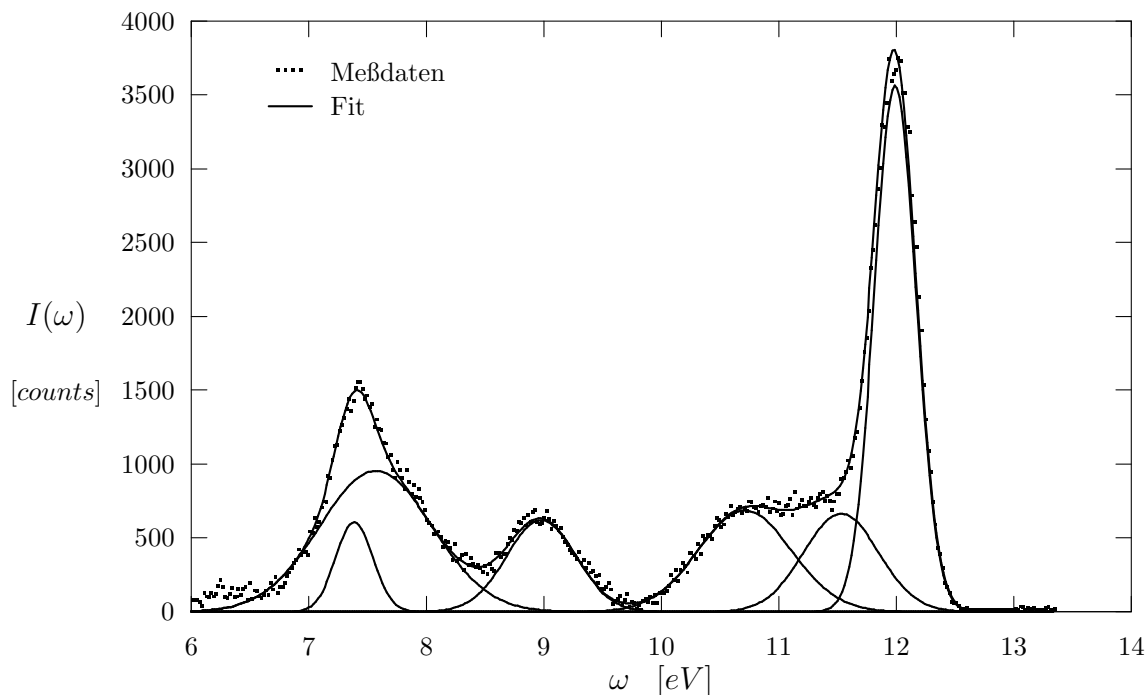


Abb. 4.2: χ^2 -Fit (d.h. $\alpha = 0$ in Gleichung 4.16) eines Photoemissionsspektrums aus einer ΓA -Serie an HfS_2 , das bei $h\nu = 16$ eV Anregungsenergie gewonnen wurde. (Die Skala der Intensität $I(\omega)$ ist die Anzahl der detektierten Ereignisse (hier Photoelektronen). Energieachse in eV mit willkürlichem Nullpunkt.)

verwandt. Damit wird χ^2 bei N_d Meßpunkten und Meßdaten $g_k^{exp}, k = 0, \dots, N_d - 1$, zwischen der kleinsten Energie E_{min} und der größten Energie E_{max} zu

$$\chi^2 = \sum_{k=0}^{N_d-1} \frac{(g_k^{exp} - g_k^{theo})^2}{\sigma^2} \quad (4.12)$$

mit

$$g_k^{theo} = \sum_{i=0}^{N_G-1} h_{\xi_i, x_i, \sigma_i}(x_k) \quad (4.13)$$

und

$$x_k = E_{min} + k \frac{E_{max} - E_{min}}{N_d}. \quad (4.14)$$

Mit der Regularisierung durch die Shannon-Jaynes-Entropie gemäß Gleichung 3.8 in der Form

$$S = \sum_{k=0}^{N_d-1} \left(g_k^{theo} - m_k - g_k^{theo} \ln \left(\frac{g_k^{theo}}{m_k} \right) \right) \quad (4.15)$$

lautet die zu minimierende Funktion Q

$$Q = Q(\{\xi_i, x_i, \sigma_i\}) = \frac{1}{2} \chi^2(\{\xi_i, x_i, \sigma_i\}) - \alpha S(\{\xi_i, x_i, \sigma_i\}) \quad (4.16)$$

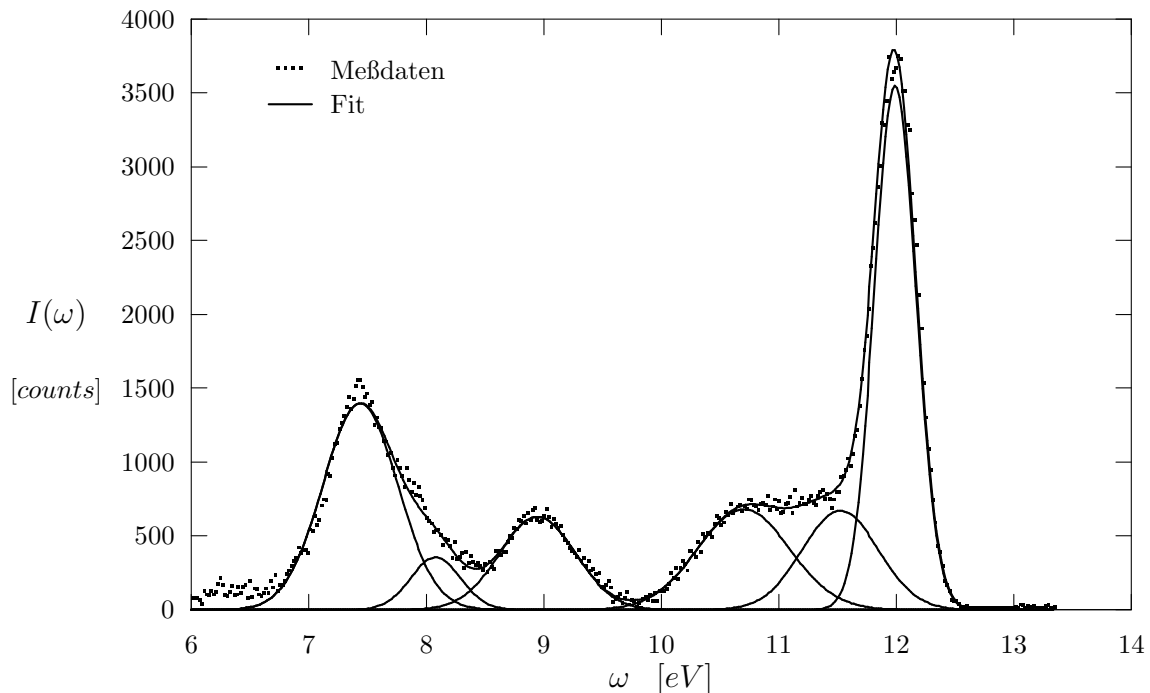


Abb. 4.3: Entropie-regularisierter Fit des Spektrums aus Abbildung 4.2 mit $\alpha > 0$ ($\alpha = 2$ bei $N_d = 512$, $\sigma = 1$) in Gleichung 4.16.

mit den Fitparametern $\{\xi_i, x_i, \sigma_i\}$, $i = 0, \dots, N_G - 1$.

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen ein Beispiel für Anpassungen eines Spektrums aus einer ΓA -Meßreihe an 1T-HfS₂ mit Gaußprofilen einmal ohne und einmal mit Regularisierung. Dasselbe Spektrum wird im folgenden Abschnitt als erstes Beispiel dienen.

Mit der Regularisierung durch den Entropieterm wird hier lediglich eine Glättung der Anpassung bewirkt. Die Anpassung (=Fit) von Profilen ist also keine befriedigende („straight forward“) Anwendung der Maximum-Entropie-Methode, da die Regularisierung nicht in sinnvoller Weise mit den um mehrere Größenordnungen verschieden skalierenden Fitparametern erfolgen kann, sondern gemäß Gleichung 4.15 nur mit dem Bild der Fitfunktion.

Für die Anpassung von Profilen wird weiterhin nur die χ^2 -Methode (Spezialfall $\alpha = 0$ in Gleichung 4.16) von Interesse sein. Doch soll die Auswahl der möglichen Profilformen vergrößert werden (siehe Kapitel 6). In Zukunft wird man nicht mehr die Spektren selbst, sondern die rekonstruierten Photoströme mit Profilen anpassen. Es wird sich die Frage stellen, ob die bisher verwandten Gaußprofile geeignet sind.

Aus Gleichung 4.11 folgt sofort, daß Q gemäß Gleichung 4.16 in den Fitparametern nicht konvex ist. Dies bereitet jedem existierenden Minimierungsverfahren erhebliche Schwierigkeiten: Die Fitparameterlandschaft muß möglichst zuverlässig nach lokalen Minima abgesucht werden, deren kleinstes gefundenes dann als globales Minimum angenommen wird. Für einfach beschaffene Landschaften genügt eine Reihe von Zufallsstartpunkten

für den Variable-Metrik-Algorithmus. Bei komplizierteren (einem Wellblech ähnlichen) Landschaften sind *Simulated Annealing*-Methoden oder genetische Algorithmen vorzuziehen [23,29]. Die fehlende Konvexität erklärt das in der Einleitung dieses Kapitels erwähnte Problem der Mehrdeutigkeit der Anpassung. Die in den Abbildungen 4.2 und 4.3 gezeigten Anpassungen sind diejenigen mit dem kleinsten Q gemäß Gleichung 4.16 aus einer Serie von Minimierungen mit zufälligen Startparametern.

4.3 Rekonstruktion der spektralen Dichte

Nach den grundlegenden Erläuterungen zu den verfügbaren numerischen Methoden und dem Exkurs über die Anpassung von vorgegebenen Profilen an Spektren führt dieser Abschnitt nun in die eigentliche Anwendung der *Maximum Entropy*-Methode ein: Die spektrale Photostromdichte soll aus den gemessenen Spektren rekonstruiert werden, das heißt, es soll der Einfluß der Spektrometerfunktion auf die gemessenen Spektren „entfernt“ werden. Dabei läßt sich die Darstellung in diesem Abschnitt wie in der gesamten Arbeit von einem deduktiven Konzept leiten.

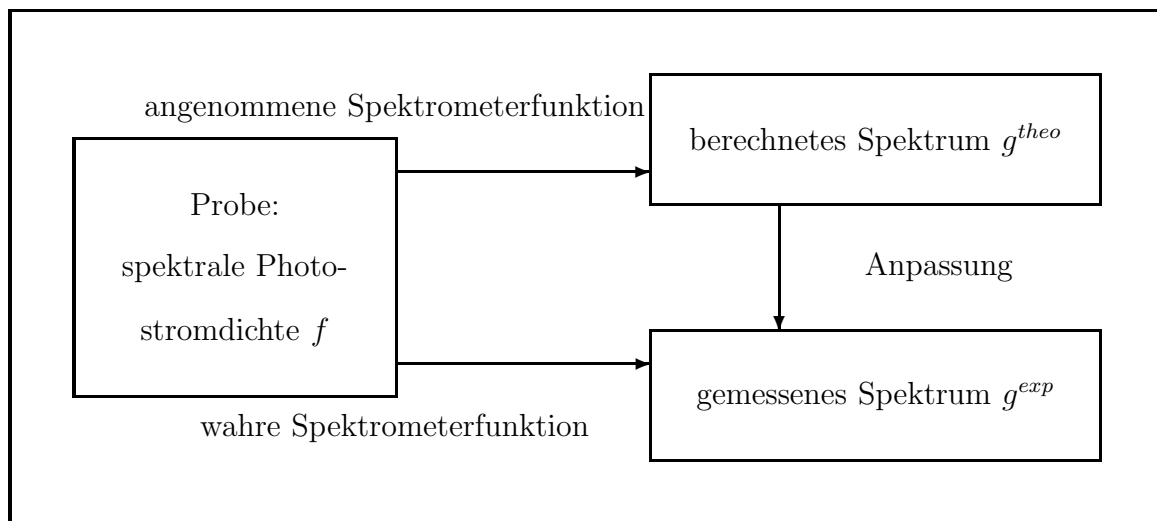


Abb. 4.4: Skizze zur Vorgehensweise bei der stückweise linearen Rekonstruktion der spektralen Photostromdichte. Die *MaxEnt*-Rekonstruktion ist eine direkte Methode: Keine Funktion wird invertiert. Auf dem Urbildraum der Spektrometerfunktion (linker Kasten in der Skizze) wirkt *Ockham's razor* (Gleichung 4.22). Das Modell für den Photostrom muß die Meßdaten im Rahmen der Meßfehler richtig vorhersagen (rechte Seite der Skizze). Nähere Erläuterungen im Text.

Die spektrale Photostromdichte $f(\omega)$ als Funktion der Energie $\hbar\omega$ der vorliegenden Probe kann rekonstruiert werden, wenn die Spektrometerantwort $g^{theo} = g^{theo}(f(\omega))$ auf die Photostromdichte $f(\omega)$ bekannt ist beziehungsweise eine vernünftige Annahme derselben existiert. Für die gemessene Intensität I in der Photoemission könnte man zum Beispiel

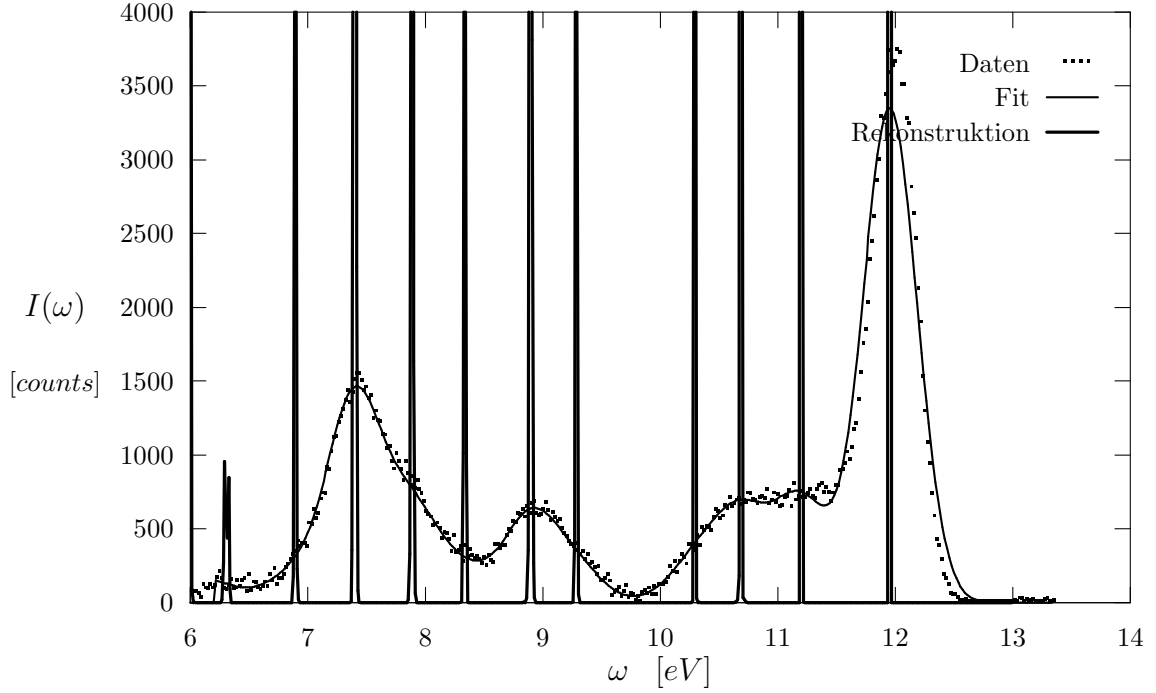


Abb. 4.5: χ^2 -Rekonstruktion des Spektrums aus Abbildung 4.3, d.h. $\alpha = 0$. Eingezeichnet sind die Meßdaten g^{exp} , die angepaßte Spektrometerantwort $g^{theo}(\vec{f})$ (=Fit) sowie die Rekonstruktion \vec{f} . In Gleichung 4.19 wurde $a_1 = a_2 = 0,23\text{eV}$ gewählt. $N_p = 600$, $N_d = 358$, $\sigma_l = 2 + 0.05\sqrt{g_l}$. Offensichtlich ist diese Rekonstruktion unbrauchbar: Man sieht Pole infolge der Singularität von $\mathbf{M}^T\mathbf{M}$ (vgl. Anhang A). Der Fit, also die errechnete Spektrometerantwort auf die Rekonstruktion, gibt dennoch die Meßdaten perfekt wieder ($\chi^2 \approx 0$). (Die Kurven sind auf die gleiche Fläche normiert. Die Rekonstruktion führt über den oberen Bildrand hinaus.)

vereinfachend

$$I(\omega) \propto \int G(\omega, \omega') F(\omega', T, \mu) f(\omega') d\omega' \quad (4.17)$$

mit der Fermifunktion

$$F(\omega, T, \mu) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\omega - \mu}{k_B T}}} \quad (4.18)$$

bei der Temperatur T und dem chemischen Potential μ sowie der Vereinfachung einer Spektrometerfunktion

$$G(\omega, \omega') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}a_1} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega')^2}{2a_{1,2}^2}\right) \quad (4.19)$$

mit eventuell verschiedenen rechten und linken Flanken a_1 und a_2 wählen [21]. An die Stelle dieser Gleichung 4.19, die eine asymmetrische Gaußfunktion beschreibt, könnte später ohne weitere konzeptionelle Änderungen eine verbesserte Gleichung infolge genauerer Überlegungen und *Monte Carlo*-Simulationen treten. Freie Parameter in einer angenommenen Spektrometerfunktion lassen sich im übrigen ihrerseits nach Bayes Theorem bestimmen.

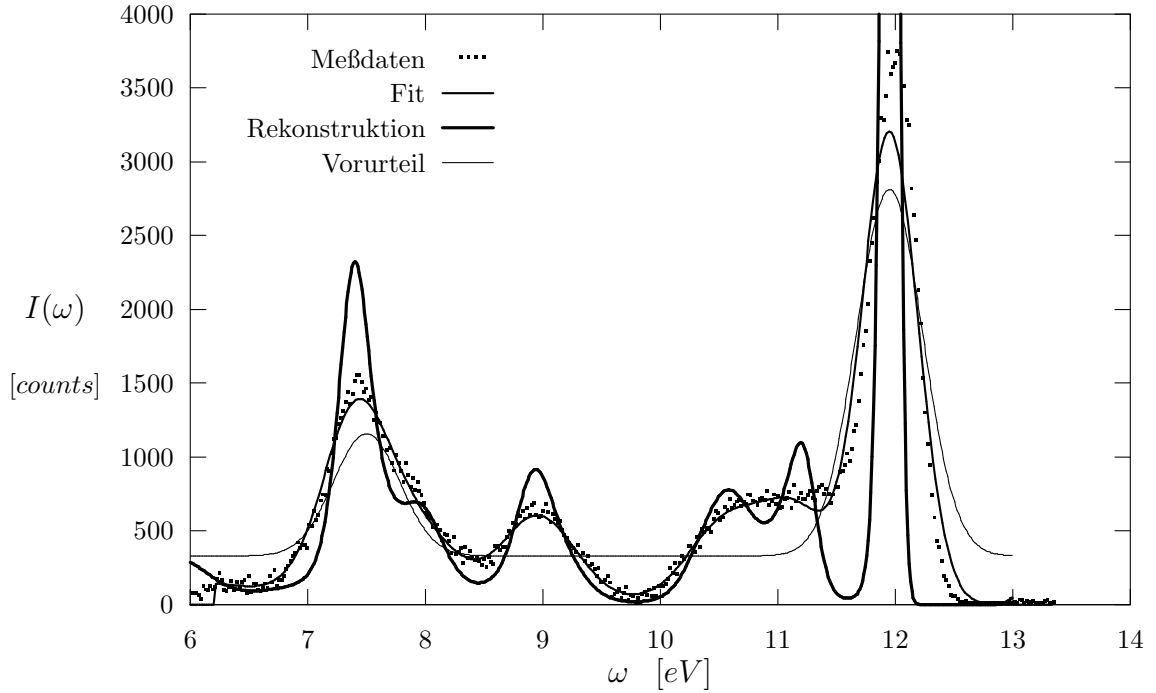


Abb. 4.6: *MaxEnt-Rekonstruktion des Spektrums aus Abbildung 4.5 mit $\alpha = 0.002$ unter sonst gleichen Bedingungen wie in Abb.4.5. Der Fit ist wiederum die errechnete Spektrometerantwort $g^{theo}(\vec{f})$ auf die Rekonstruktion \vec{f} und stimmt gut mit den Meßdaten \vec{g}^{exp} überein. Das Vorurteil (dünne Linie) – also die m_i in Gleichung 4.22 – setzt sich aus zwei Gaußpeaks bei etwa 7.5 eV bzw. 12 eV sowie einem konstanten Untergrund zusammen. Die Rekonstruktion (dicke Linie) weist eine physikalisch sinnvolle Struktur auf.*

Die Gleichung 4.17 hat die Form eines sogenannten Fredholm-Integrals [35, 36]

$$I(\omega) \propto \int M(\omega, \omega') f(\omega') d\omega' \quad (4.20)$$

mit dem Kern M . Die Bestimmung von f bei bekanntem I und M ist im allgemeinen ein unterbestimmtes Inversionsproblem, das im englischsprachigen Schrifttum „ill-posed problem“ heißt. Die Gleichung 4.17 wird nun zur numerischen Behandlung in eine Riemannsche Summe mit der Spektrometermatrix \mathbf{M} umgeschrieben:

$$g_l^{theo} = I_l \propto \sum_{i=1}^{N_p} M_{li} f_i, \quad l = 1, 2, \dots, N_d. \quad (4.21)$$

Dabei ist N_d die Anzahl der Meßdaten und M_{li} mithin eine $N_d \times N_p$ -Matrix. Die $f_i = f(\omega_i)$ sind die zu berechnenden Stützstellen der spektralen Dichte, zwischen denen linear interpoliert wird. Die Anzahl dieser Stützstellen N_p wird größer gewählt als N_d , da mit der Summation $\sum_{i=1}^{N_p}$ ein Integral genähert wird, während nur eine endliche Zahl von Meßpunkten N_d existiert. Eine direkte Inversion verbietet sich damit von selbst ⁸. Ei-

⁸Die Meßfehler und gegebenenfalls die Fermikante lassen eine direkte Inversion auch für $N_p = N_d$ nicht empfehlenswert erscheinen.

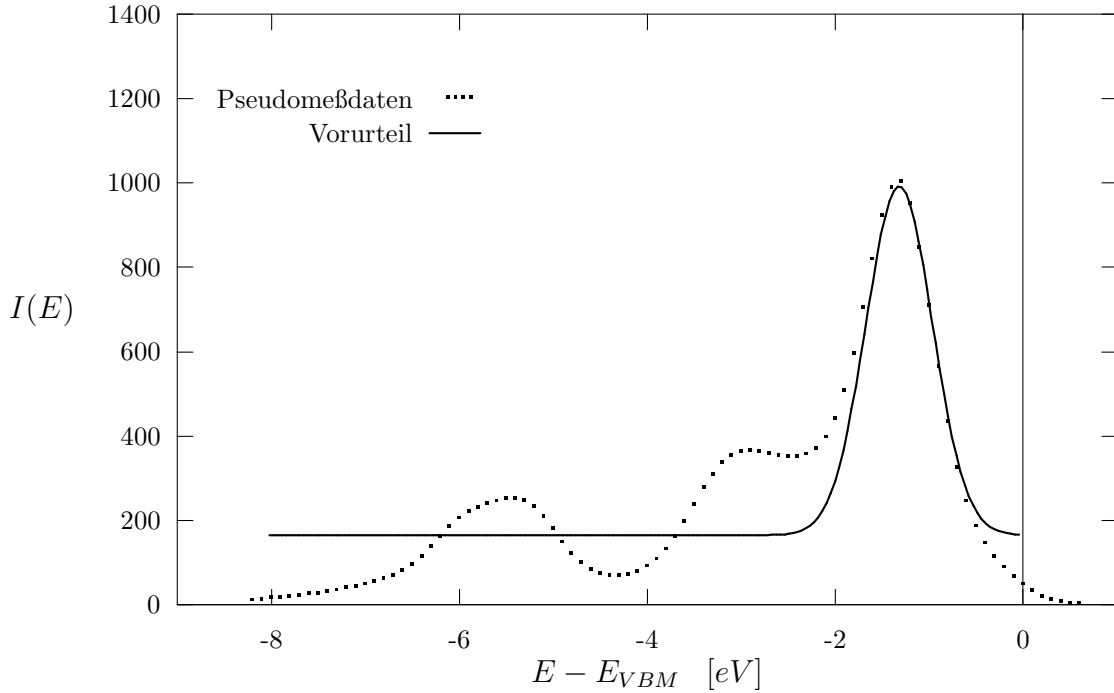


Abb. 4.7: „Künstlich erzeugtes“ Photoemissionsspektrum, das aus dem berechneten Photostrom für eine schwefelbedeckte GaAs(001)-Oberfläche durch Faltung mit einer Gaußfunktion hervorgegangen ist. Zusätzlich ist das für die nachfolgend (Abbildung 4.8) dargestellte Rekonstruktion verwandte Vorurteil – also die m_i in Gleichung 4.22 – eingezeichnet. Das Vorurteil hat wiederum eine sehr einfache Struktur, die sich aus einem Gaußpeak und einem konstanten Untergrund zusammensetzt. Der berechnete Photostrom stammt aus [34].

ne χ^2 -Rekonstruktion führt wegen der Unterbestimmtheit des Problems zu unbrauchbaren Ergebnissen (siehe Abbildung 4.5), insbesondere ist dann nach Gleichung 4.7 die Hesse-Matrix singulär, was den Variable-Metrik-Algorithmus allerdings nicht stört, da dieser die Hesse-Matrix niemals wirklich invertiert. Eine MaxEnt-Rekonstruktion verspricht dagegen Erfolg. Bei dieser Rekonstruktion übernehmen die f_i die Rolle der Fitparameter, die Anpassung erfolgt mit dem Ziel, die daraus berechnete Spektrometerantwort $g^{theo}(\vec{f})$ mit den Messdaten g^{exp} in Übereinstimmung zu bringen (vgl. Abbildung 4.4). In dem Fall der Rekonstruktion der Spektren erweist sich ein *flat prior* (=dt.: Vorurteil) $m = m_i \quad \forall i \in \{1, \dots, N_p\}$ als ungeeignet, da der Minimierungsalgorithmus dadurch völlig falsche Skalen mitgeteilt bekommt. Die Behauptung, es existiere kein Vorwissen, sobald ein Spektrum vorliegt, ist mit Sicherheit falsch. Andererseits darf das Vorurteil die Rekonstruktion natürlich nicht vorwegnehmen und so verhindern, daß noch etwas dazugelernt werden kann [37]⁹. Es hat sich als brauchbar herausgestellt, ein oder zwei ausgeprägte Gaußpeaks, die man einem konstanten Untergrund addiert, als Vorurteil für die Rekonstruktion zu verwenden. Denkbar wäre zudem, Vorwissen aus theoretischen Photostromrechnungen zu verwenden. Die MaxEnt-Rekonstruktion würde dann verdeutlichen, wo

⁹Ein perfektes Vorurteil ist auch als „Ordinariensyndrom“ bekannt [37].

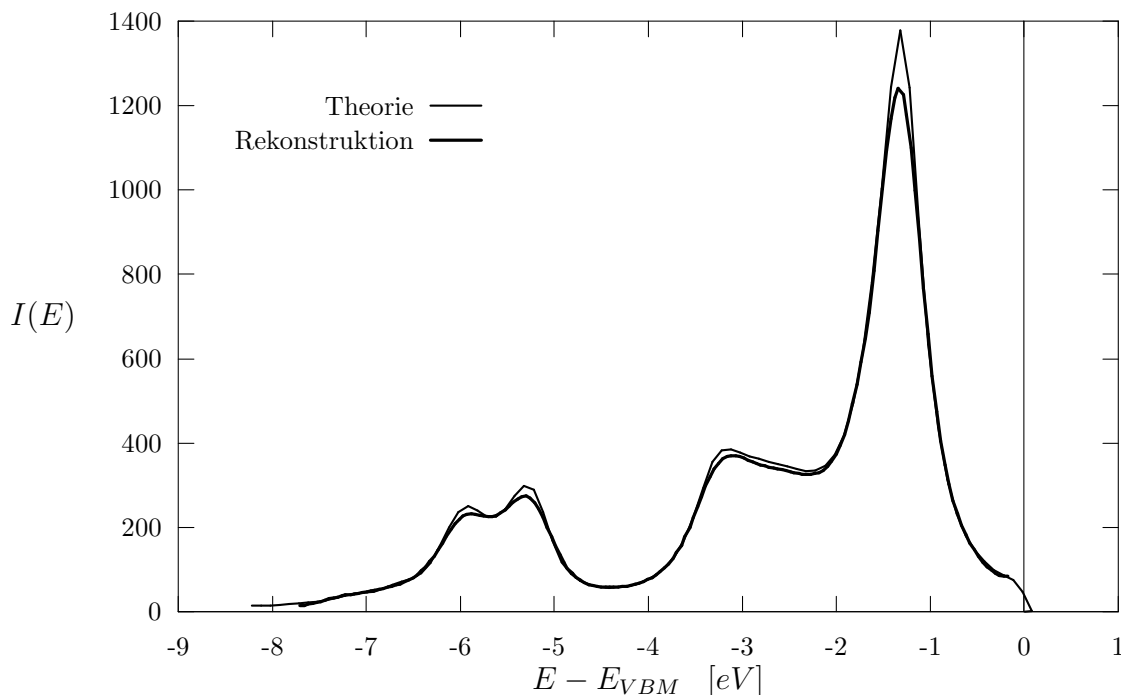


Abb. 4.8: *MaxEnt-Rekonstruktion des Photostroms aus den in Abbildung 4.7 gezeigten Pseudomeßdaten. Der Vergleich der Rekonstruktion f mit dem berechneten Photostrom (Theorie) zeigt eine gute Übereinstimmung. Gegenüber den Meßdaten aus der Abbildung 4.7 sind deutliche Strukturen hervorgetreten. Für $-7\text{eV} < E - E_{VBM} < -5\text{eV}$ ist eine Doppelstruktur manifest geworden. Die Rekonstruktion erfolgte mit $N_d = 89$, $N_p = 180$, $\sigma_k = 1 + 0.01\sqrt{g_k}$, $\alpha = 0.005$.*

die Daten eine Abweichung der Theorie vom Experiment belegen [38]. Die Gleichung 3.8 nimmt die Form

$$S(\vec{f}) = \sum_{j=0}^{N_p-1} \left(f_j - m_j - f_j \ln \left(\frac{f_j}{m_j} \right) \right) \quad (4.22)$$

an. Die mittlere quadratische Abweichung gemäß Gleichung 3.6 erhält die Form

$$\chi^2 := \sum_{i=0}^{N_d-1} \frac{(g_i^{exp} - g_i^{theo}(\vec{f}))^2}{\sigma_i^2}. \quad (4.23)$$

Da die Norm und die Hintereinanderausführung einer linearen und einer konvexen Abbildung konvex sind, ist $(\chi^2 \circ \vec{g}^{theo})(\vec{f})$ mit χ^2 gemäß Gleichung 4.23 und g^{theo} gemäß Gleichung 4.21 konvex. Da außerdem $-\alpha S$ mit S gemäß Gleichung 4.22 strikt konvex ist, ist die zu minimierende Funktion $Q \propto \frac{1}{2}\chi^2 - \alpha S$ konvex und mithin die Minimallösung \vec{f}^* von $Q(\vec{f})$ eindeutig [39].

Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen Rekonstruktionen des schon aus dem vorangegangenen Abschnitt bekannten Spektrums. Eingezeichnet ist dort neben der Rekonstruktion und dem Vorurteil jeweils auch die theoretische Spektrometerantwort auf die Rekonstruktion $g^{theo}(f(\omega))$. Die χ^2 -Rekonstruktion ist, wie bereits erwähnt, offensichtlich unbrauch-

bar, da sie dem Versuch der Inversion der singulären Matrix $\mathbf{M}^T\mathbf{M}$ gleichkommt (siehe Anhang A). Der MaxEnt-Rekonstruktion darf dagegen ein physikalischer Sinngehalt zugestanden werden. Obwohl die beiden Rekonstruktionen grundverschieden sind, stimmen die Spektrometerantworten beider Rekonstruktionen nahezu überein.

Die Methode der MaxEnt-Rekonstruktion kann anhand von theoretischen Spektren getestet werden, wie die Abbildung 4.8 illustriert. Die theoretischen Spektren werden dazu mit einer willkürlichen Spektrometerfunktion gefaltet. Aus den so gewonnenen „Pseudomeßdaten“ wird der Photostrom mit MaxEnt rekonstruiert. Das Ergebnis kann dann mit der Theorie verglichen werden (Abbildung 4.8). Dabei ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung von Rekonstruktion und Theorie, wobei lediglich der höchste Peak in der Rekonstruktion mit einer etwas zu geringen Intensität erscheint. Die Abbildung 4.9 zeigt die Rekonstruktion des Photostroms einer ganzen Serie „künstlich“ erzeugter Spektren.

Bei der Betrachtung aller Rekonstruktionen ist zu beachten, daß diese an den Rändern des Spektrums nicht sinnvoll sind, da hier die Meßdaten auf einem ω -Halbraum fehlen. Das sinnvolle Rekonstruktionsintervall ist um etwa eine Halbwertsbreite der Spektrometerfunktion kleiner als das Meßintervall.

Die Frage nach dem richtigen Wert für den Kontrollparameter α gibt Anlaß für ein neues Kapitel. Ein weiteres Kapitel betrifft die Details der numerischen Methodik, darunter insbesondere die Parametrisierung des Problems, und die sogenannten *Likelihood*-Fehler.

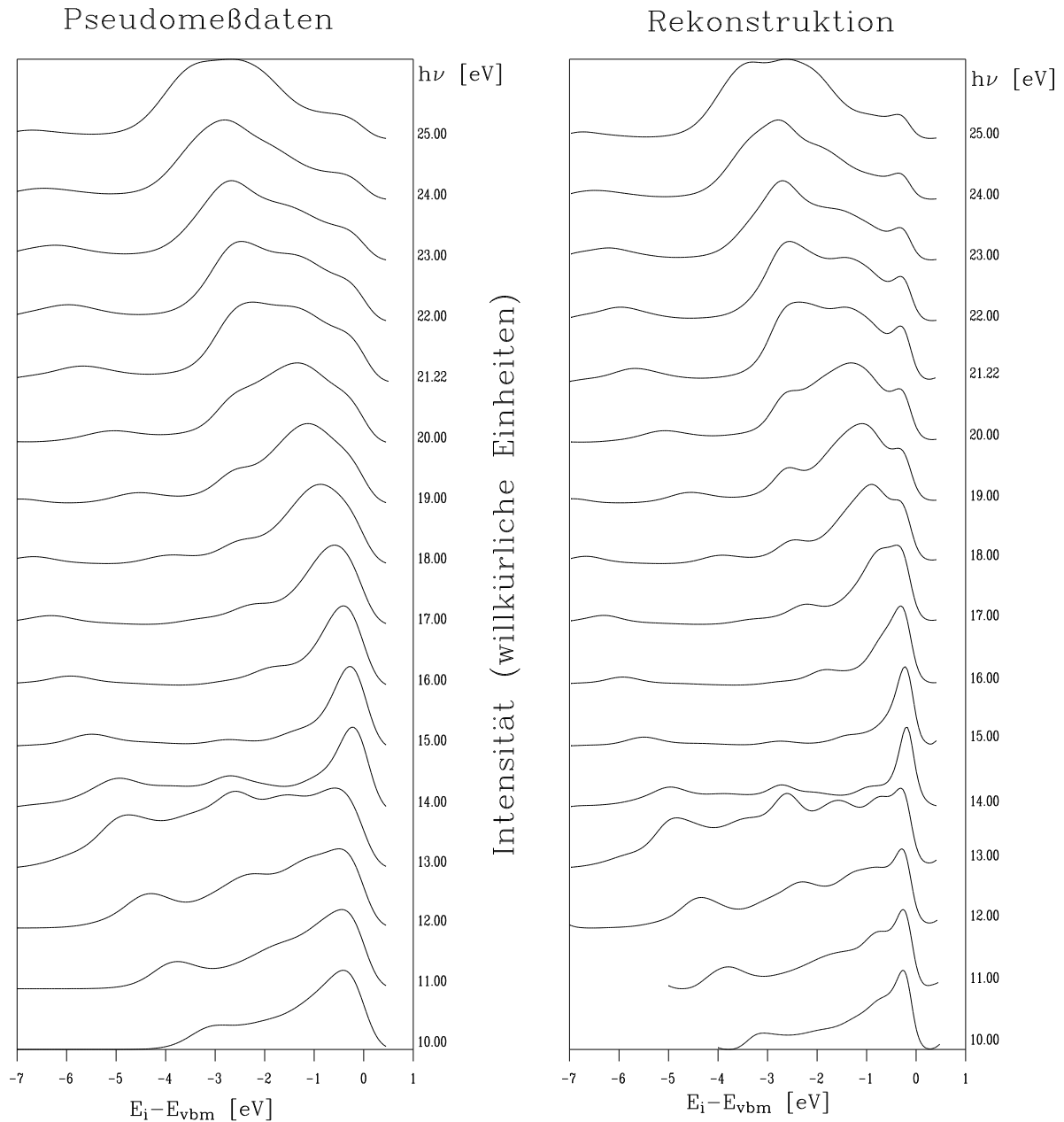


Abb. 4.9: Aus Berechnungen des Photostroms durch Faltung mit einer Gaußfunktion gewonnene Spektrenserie in normaler Emission an der GaAs(001)-Oberfläche (links) und zugehörige MaxEnt-Rekonstruktion (rechts). Auch die steile Flanke in der Intensität am Valenzbandmaximum wird gut rekonstruiert. Die „Pseudomeßdaten“ stammen aus [34]. Die Rekonstruktionen stimmen mit dem theoretischen Photostrom (nicht eingezeichnet) gut überein.

4.4 Der Regularisierungsparameter α

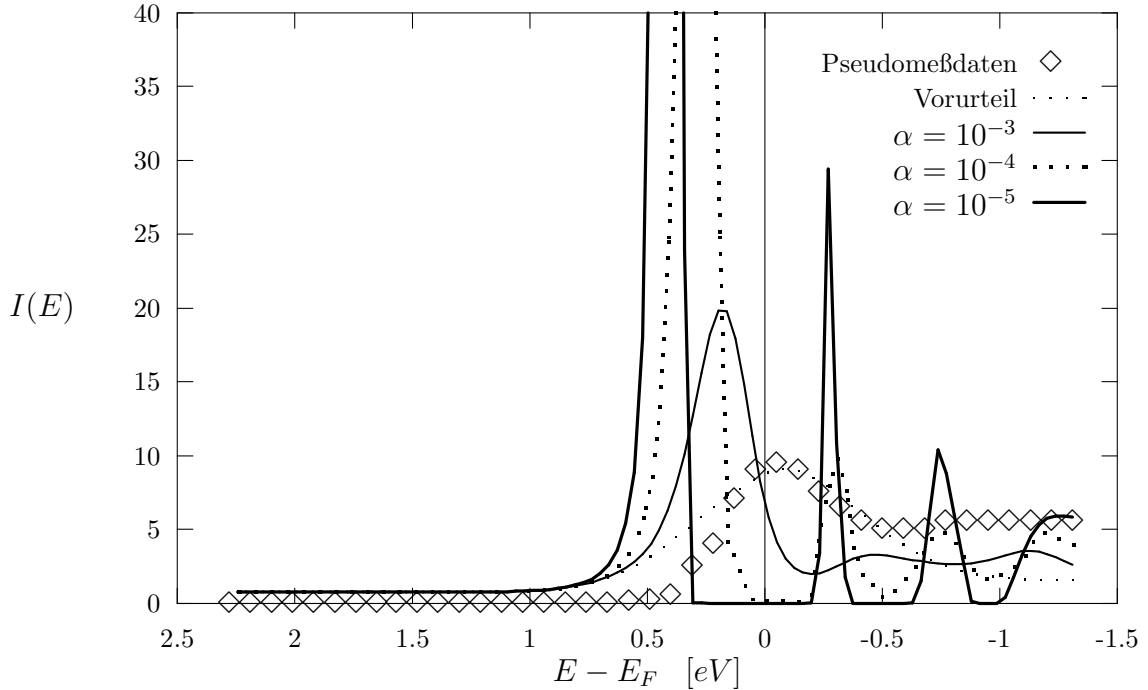


Abb. 4.10: *MaxEnt-Rekonstruktion des Photostroms aus Pseudomeßdaten, die einer in der Veröffentlichung [21] abgebildeten Messung mit inverser Photoemission grob nachempfunden wurden (relativer Fehler in der Digitalisierung je Koordinate > 0.1). Für die Rekonstruktion wurde in Gleichung 4.23 $\sigma_k = 1 + 0.1\sqrt{g_k}$ angenommen. In Gleichung 4.19 gilt $a_1 = 0.183$ eV und $a_2 = 0.191$ eV. $N_p = 100$, $N_d = 42$. Man beachte die Lage der Fermienergie. Hier hängt die Energielage des rekonstruierten Peaks wegen der Bedeutung der Fermienergie empfindlich von α ab. Aus demselben Grund ist die Norm nicht mehr erhalten. Wegen der fehlenden Normerhaltung ist die Anwendung von MaxEnt eigentlich abzulehnen. Mit diesem Beispiel sollen lediglich die Ergebnisse aus [21] nachvollzogen werden.*

Die Abbildung 4.10 zeigt die große Bedeutung des Regularisierungsparameters α , sobald die Rekonstruktion in der Nähe der Fermienergie erfolgt. Hier hängt die Lage des rekonstruierten Peaks jenseits der Fermikante empfindlich von α ab. In der Nähe der Fermikante ist die Anwendung von MaxEnt in der hier und in [21] geschilderten Form wegen der fehlenden Normerhaltung abzulehnen und durch noch zu entwickelnde verbesserte Methoden zu ersetzen. Das Normierungsproblem folgt daraus, daß jenseits der Fermikante für ein großes Intervall $g_k \approx 0$, jedoch $f_i > 0$ gilt.

$\chi^2(\vec{f}^*)$ ändert sich unterhalb eines kritischen Wertes α_{krit} kaum mit α , nimmt dagegen oberhalb von α_{krit} mit zunehmendem α erheblich zu. Bei α_{krit} ist gerade diejenige Lösung des „ill-posed problem“ mit dem geringsten Informationsgehalt gefunden, die die Beobachtung noch exakt vorhersagt. Für $\alpha \rightarrow \infty$ nähert sich $\chi^2(\vec{f}^*)$ natürlich der quadratischen Abweichung des Vorurteils von der Messung $\chi^2(m)$. Die Abbildung 4.11 zeigt diesen Sach-

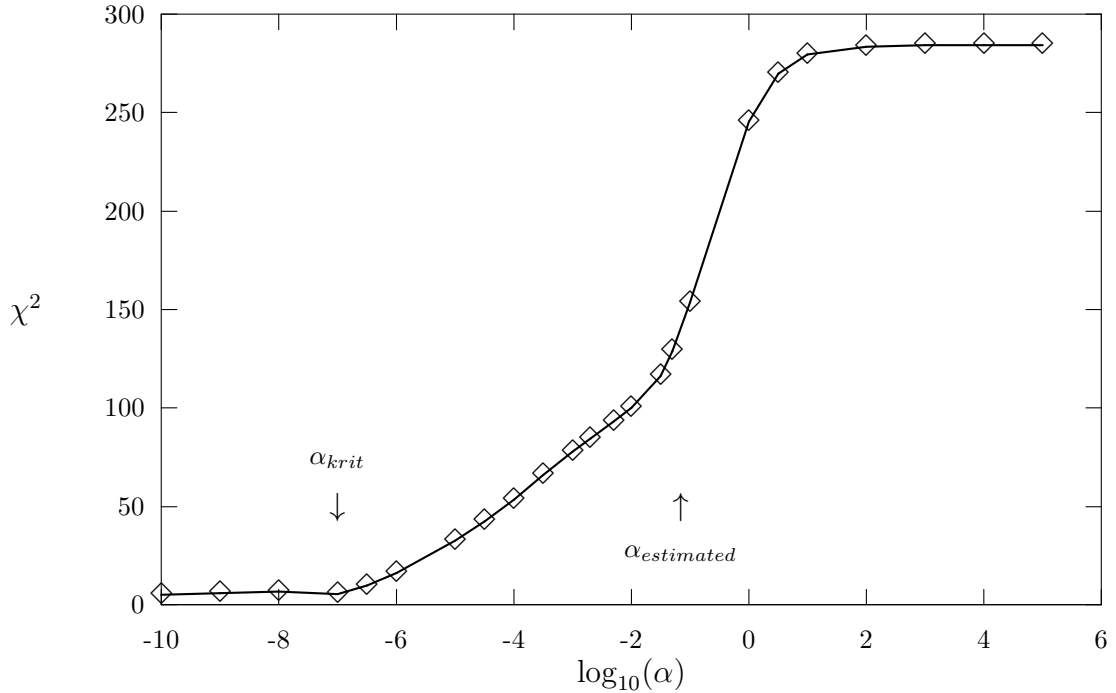


Abb. 4.11: Abhängigkeit von $\chi^2(\vec{f}^*)$ von $\log_{10}(\alpha)$ am Beispiel der Daten aus Abbildung 4.10. α_{krit} liegt hier bei etwa 10^{-7} . Der nach Gleichung 4.26 erwartete Wert beträgt $\alpha_{estimated} = 0.07$.

verhalt am Beispiel der in Abbildung 4.10 dargestellten Rekonstruktion, der qualitative Verlauf des Graphen ist jedoch sehr allgemein. Man beachte die logarithmische Skala der α -Achse.

Für die Wahl des richtigen α werden, wie bereits im Kapitel 3 angedeutet, im Schrifttum verschiedene Kriterien diskutiert. In jedem Falle gilt für das Optimum $\alpha^* > \alpha_{krit}$, da für die beste Rekonstruktion ein gewisser Fehler, also $\chi^2 > 0$ angenommen werden muß. Vernünftigerweise gilt für den Fehler (=engl. „Misfit“) $\chi^2 \approx N_d$. Zudem darf man erwarten, daß für $\alpha = \alpha^*$ bei richtiger Normierung auch $2\alpha S \approx \chi^2$ gilt.

Die modernste und aufwendigste Methode für die Bestimmung von α ist die ebenfalls bereits angedeutete Methode nach Bayes, bei der die Evidenz gemäß Gleichung 3.12 bezüglich α maximiert wird. Eine längere Rechnung, die in [20] nachzulesen ist und in [21] referiert wird, führt auf die Bedingung

$$2\alpha|S(\vec{f})| = \sum_{j=1}^{N_p} \frac{\lambda_j}{\alpha + \lambda_j}, \quad (4.24)$$

worin die λ_j die Eigenwerte der Matrix

$$B_{ij} = \sum_{l=1}^{N_d} \sqrt{f_i} M_{li} \frac{1}{\sigma_l^2} M_{lj} \sqrt{f_j} \quad (4.25)$$

mit der Spektrometernmatrix \mathbf{M} aus Gleichung 4.21 sind. Dieses Kriterium ist mit großem numerischem Aufwand verbunden, da die Matrix B_{ij} diagonalisiert werden muß. In kritischen Anwendungen, bei denen die aus der MaxEnt-Rekonstruktion gewonnenen Aussagen empfindlich von α abhängen, ist dieses Kriterium dennoch unumgänglich.

\mathbf{B} in Gleichung 4.25 ist eine $N_p \times N_p$ -Matrix. Es kann jedoch höchstens N_d linear unabhängige Eigenvektoren geben. Sind die Messungen nicht voneinander unabhängig, so vermindert sich die Zahl der linear unabhängigen Eigenvektoren.

Für weniger kritische Anwendungen kann durch einige Abschätzungen aus dem Misfit $\chi^2 = N_d$ ein einfacheres Kriterium gewonnen werden, dessen Herleitung im Anhang A vorgestellt wird. Es lautet

$$\alpha = \bar{A} \sqrt{\frac{N_d}{\chi^2(\mathbf{m})}} \quad (4.26)$$

mit der Abkürzung

$$\chi^2(\mathbf{m}) = \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} \left(\sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} m_i - g_k \right)^2 \quad (4.27)$$

und dem Mittelwert \bar{A} der Diagonalelemente der Matrix

$$A_{kk'} = \frac{1}{\sigma_k \sigma_{k'}} \sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} M_{k'i}. \quad (4.28)$$

In allen unkritischen Anwendungen in dieser Arbeit wird α nach der Gleichung 4.26 festgelegt. Das Misfit-Kriterium wird im Schrifttum kritisiert, weil es im allgemeinen zu große Werte für α liefert, also die Güte der Meßdaten unterschätzt. In der hier benutzten Näherung des Misfit-Kriteriums gemäß Gleichung 4.26 dürfte der aus der Abschätzung resultierende Fehler in α jedoch bedeutend größer sein. Im übrigen ist ein Fehler um einen Faktor fünf in α wegen der logarithmischen Auswirkung auf das χ^2 bei Anwendungen ohne Informationsverlust durch die Fermikante noch recht unbedeutend. Und schließlich skaliert auch das Bayes-Kriterium gemäß Gleichung 4.24 mit den Fehlern σ_k , über die vernünftige Annahmen gemacht werden müssen.

Die Vergleichbarkeit der mit einer Dimension behafteten Parameter α verschiedener Anwendungen läßt sich bei gegebenen Daten g_k mit folgender Renormierungsformel herstellen:

$$\alpha = \frac{1}{N_d} \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} g_k \alpha_{renormiert} \quad (4.29)$$

4.5 Details der Numerik und *Likelihood*-Fehler

Naturgemäß muß während der Minimierung stets $f_i \geq 0$ gelten. Dies läßt sich am einfachsten mit einer quadratischen Parametrisierung $f_i = x_i^2$ erreichen. Dabei sind die x_i

die vom Algorithmus variierten, „verborgenen“ Parameter. Bezüglich der „Observablen“ f_i sollte sich ansonsten nichts ändern.

Für die numerische Behandlung ist die richtige Normierung des Vorurteils m_i und der Startwerte $f_i^{(0)}$ wichtig, so daß während der Minimierung stets $\frac{f_i}{m_i} = o(1)$ gilt. In dem hier beschriebenen Algorithmus werden die $f_i^{(0)}$ gemäß Gleichung A.16 aus der linearen Näherung gewonnen. Die Startwerte für die Diagonalelemente der Fehlermatrix müssen bei quadratischer Parametrisierung von der Größenordnung $\sqrt{m_i}$ sein. In der Regel genügt es hier, dem Algorithmus die richtige Skala mitzuteilen. Gegebenenfalls bieten sich aber auch Startwerte aus der linearen Näherung gemäß Gleichung A.15 an, die jedoch außerhalb des Grenzfalles $\alpha \rightarrow \infty$ nicht sonderlich genau sind. Im übrigen ist es vermutlich besonders günstig, möglichst fern von der χ^2 -Metrik, also eben mit der Entropie-Metrik $\propto \sqrt{m_i}$ zu starten (siehe Abschnitt 4.1).

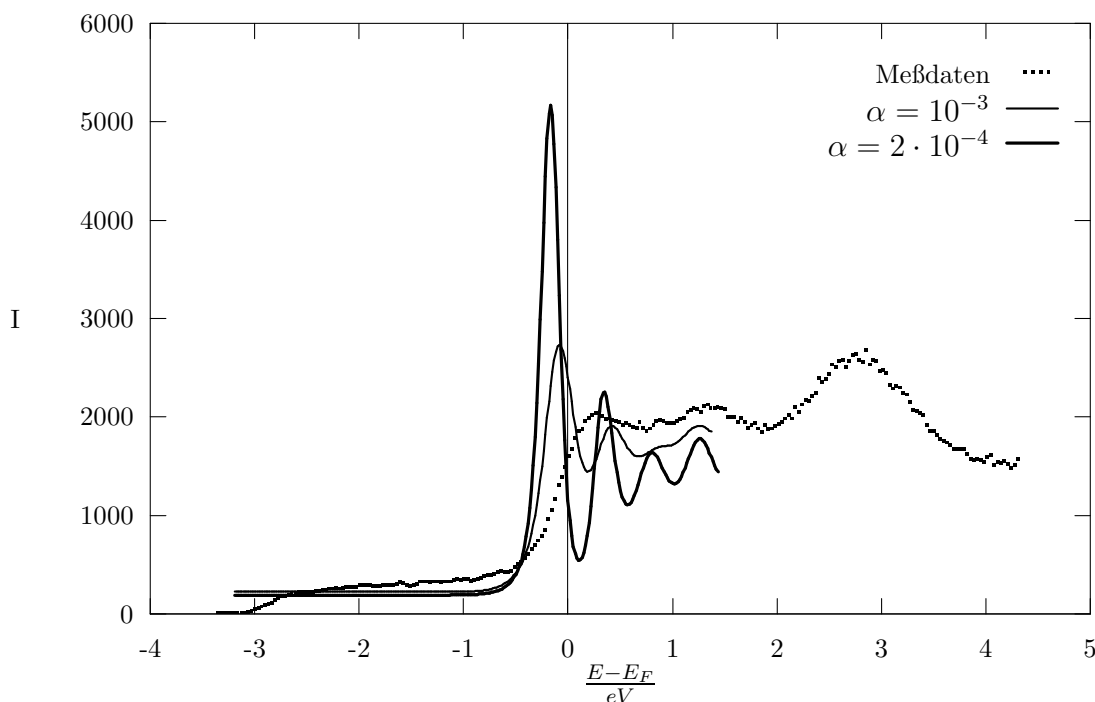


Abb. 4.12: Rekonstruktionen zu einem Spektrum aus inverser Photoemission an TiTe_2 , das bei $eU_0 = 19.2\text{eV}$ Anregungsenergie und $k_{\parallel} = 0.72\text{\AA}^{-1}$ in der ΓMAL -Ebene aufgenommen wurde, für zwei verschiedene Werte α . $\sigma_k = 10 + 0.05\sqrt{g_k}$, $N_d = 155$, $N_p = 300$, $a_1 = a_2 = 0.172$.

Ein besonderer Vorteil der Variable-Metrik-Methode liegt in der Fehlermatrix, die am Ende der Minimierung Aufschluß über die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung geben kann [16]:

$$(x_i - x_i^*)(x_j - x_j^*) = W_{ij} \quad (\text{Magic Formula aus [16]}) \quad (4.30)$$

Im Spezialfall einer gaußförmigen Likelihood-Funktion geben die Wurzeln der Diagonalelemente der Fehlermatrix \mathbf{W} gerade die Halbwertsbreite dieser Likelihood-Funktion in

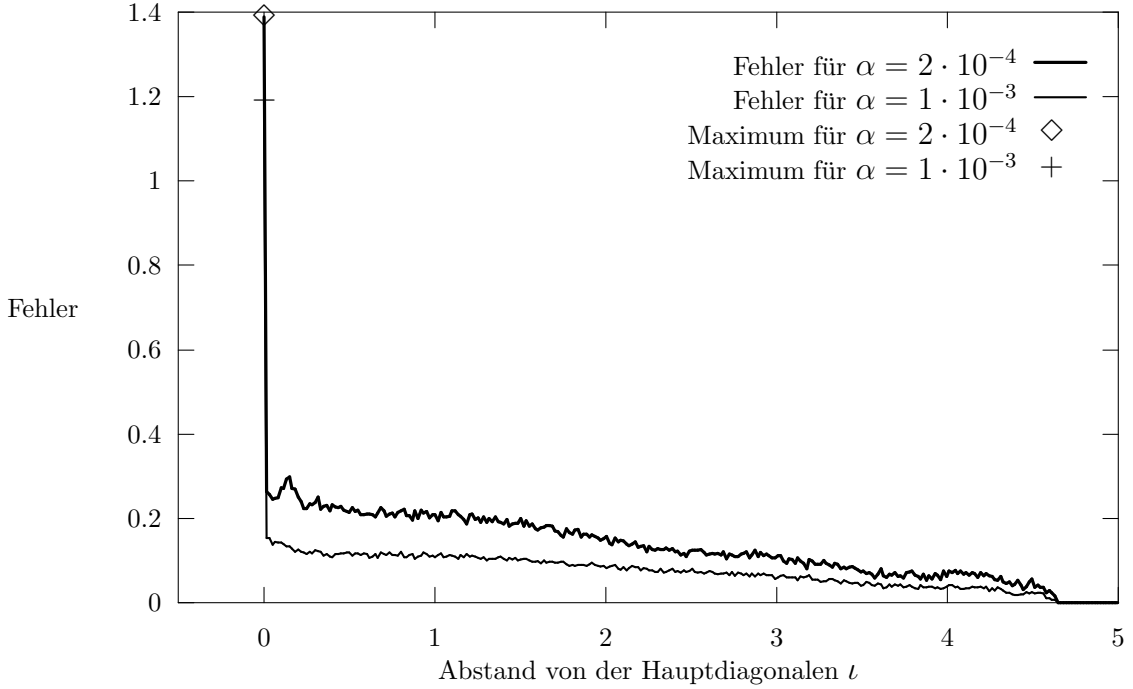


Abb. 4.13: Mittlere Fehler $\sqrt{W_{i,i+l}}$ für die beiden Rekonstruktionen aus Abbildung 4.12 als Funktion des Abstandes l von der Hauptdiagonalen der Fehlermatrix. (l ist auf die Breite des Rekonstruktionsintervalls normiert.) Die Maxima haben die Werte $\sqrt{W_{i,i}_{\alpha=2 \cdot 10^{-4}}} = 1.39$ und $\sqrt{W_{i,i}_{\alpha=1 \cdot 10^{-3}}} = 1.19$.

den jeweiligen Parametern der Minimierung x_i an. Dies läßt sich auf beliebige Likelihood-Funktionen verallgemeinern, solange diese nur in der Nähe des Minimums hinreichend gaußförmig sind. Natürlich hängen die Halbwertsbreiten von der Parametrisierung des Problems ab.

Die Fehlermatrix kann nur dann eine Aussagekraft besitzen, wenn die Konvergenzkriterien der Variable-Metrik-Routine erfüllt sind [23], das heißt, wenn nach n Schritten gilt:

$$|x_i^{(n)} - x_i^{(n-1)}| < t_{scale} e_i \quad (\text{Absolute Toleranz}) \quad (4.31)$$

$$|x_i^{(n)} - x_i^{(n-1)}| < t_{scale} \sqrt{W_{ii}} \quad (\text{Statistische Toleranz}) \quad (4.32)$$

Darin sind e_i und t_{scale} Skalenparameter. Die e_i legen die Startwerte für die Fehlermatrix fest: $W_{ij}^{(0)} = e_i^2 \delta_{ij}$. t_{scale} ist eine kleine Zahl: $t_{scale} \leq 0.1$.

Für $\alpha \rightarrow 0$ gilt $W_{ii} \rightarrow \infty$, aus $\alpha \rightarrow \infty$ folgt $W_{ii} \rightarrow 0$ (siehe Gleichung A.15). Für ein zu großes α konvergiert der Algorithmus mit der *Davidon-Fletcher-Powell*-Iteration der Metrik (Gleichung 4.4) wegen der zunehmenden Ortsabhängigkeit der Metrik nicht mehr (siehe Abschnitt 4.1). Nichtsdestotrotz stimmt das Ergebnis der Minimierung für $\alpha \rightarrow \infty$ vorhersagegemäß mit dem Vorurteil überein.

Von Interesse sind auch die Nebendiagonalelemente der Fehlermatrix. Die Mittelwerte der Wurzeln der Nebendiagonalen lassen sich grafisch darstellen und erlauben, die Konsistenz des Ergebnisses der Minimierung zu prüfen. Die Abbildung 4.13 zeigt dies am Beispiel der Daten und zugehörigen Rekonstruktionen aus der Abbildung 4.12. Die Daten wurden an dem metallischen Schichtkristall TiTe_2 gewonnen, der sich durch ein in AL-Richtung die Fermienergie schneidendes Band ($3d_z^2$) auszeichnet. Wird α kleiner, so vergrößern sich sämtliche $\sqrt{W_{i,i+l}}$. Hält man α fest und vergrößert die σ_k oder die Auflösung (die $a_{1,2}$ in Gleichung 4.19), so nehmen die Fehler ebenfalls zu (nicht abgebildet). Dabei ist zu beachten, daß eine Vergrößerung der σ_k zu einer Verkleinerung des erwarteten Wertes für α gemäß Gleichung 4.26 führt. Hält man also den absoluten Wert für α fest, so wird α für größere σ_k relativ größer. Das qualitative Verhalten der Fehler ist für alle bisher untersuchten Rekonstruktionen gleich.

In Abbildung 4.13 fällt auf, daß die Fehler sehr klein sind ($< 0.1\%$ der Intensität) gegenüber der Veränderung, die durch die angegebene Variation von α erfolgt, sowie auch gegenüber den σ_k . Hier besteht noch Anlaß für weitere Untersuchungen, doch kann immerhin festgehalten werden, daß sich die Fehler qualitativ richtig verhalten. In Zukunft könnte man beispielsweise Konturplots der minimierten Funktion in der Nähe des Minimums anfertigen und so prüfen, ob die Fehlermatrix die lokale Krümmung richtig wiedergibt. Sehr kleine Fehler würden im übrigen bedeuten, daß eine Wahrscheinlichkeitsverteilung mit einem sehr scharfen Peak vorliegt.

5 Hafniumdisulfid (HfS_2)

Der Schichtkristall HfS_2 gehört zu den IVb-Übergangsmetall-dichalkogeniden und wurde bisher im Gegensatz zu seinen strukturell Verwandten wie etwa WSe_2 oder TaS_2 in der Bandstrukturforschung eher weniger untersucht. Nennenswerte Veröffentlichungen wie [40, 41] sind bereits älteren Datums, auch Diplomarbeiten in unserer Arbeitsgruppe [42, 43] liegen lange zurück. Der Erwähnung bedarf außerdem noch eine Publikation, die Rumpfniveauspektren von TaS_2 , TaSe_2 und HfS_2 miteinander vergleicht [44]. HfS_2 kristallisiert in der oktaedrisch koordinierten 1T-Struktur und ist ein Halbleiter. In diesem Kapitel soll nach einer kurzen Erläuterung der Kristallstruktur von HfS_2 der Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit neuesten Rechnungen zur elektronischen Bandstruktur vorgestellt werden. Wegen der hohen experimentellen Auflösung der Photoemissionsmessungen lohnt sich die Anwendung der Maximum-Entropie-Methode hier nur in Ausnahmefällen, so zum Beispiel bei den Spektren mit schlechter Zählstatistik. Für die Anwendung auf die Spektren der inversen Photoemission ist die Anwendung der neuen Methode dagegen sehr lohnenswert.

5.1 Die Kristallstruktur

Den prinzipiellen Aufbau eines Schichtkristalls der Übergangsmetall-dichalkogenide in der 1T-Struktur zeigt die Abbildung 5.1. Drei hexagonale Atomlagen bilden je eine Schicht, wobei die mittlere Lage aus Metallatomen und die beiden äußeren Schichten aus Chalkogenatomen bestehen.

Auf je ein Übergangsmetallatom entfallen zwei Atome aus der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems. Zwischen den Schichten aus Elementarzellen besteht jeweils eine Van-der-Waals-Bindung. Neben der 1T-Struktur können Schichtkristalle der Übergangsmetall-dichalkogenide noch in der trigonal-prismatischen 2H-Struktur auftreten, die aus der 1T-Struktur gemäß Abbildung 5.1(b) hervorgeht, indem eine der Chalkogen-Ebenen um 60° um die c-Achse gedreht wird. Wegen der beiden nicht kongruenten Einstellmöglichkeiten der Chalkogenebenenpaare beträgt die Kristallperiode in Richtung der c-Achse in diesem Falle $2c$.

Schichtkristalle sind wegen ihrer quasi-zweidimensionalen Beschaffenheit besonders günstige Gegenstände für Bandstrukturuntersuchungen, da kaum ein Unterschied zwischen der Volumen- und Oberflächenbandstruktur besteht. Zudem beweisen sie dem Experimentator gegenüber ein besonderes Wohlverhalten: Sie sind leicht im Ultrahochvakuum zu spalten und wegen ihrer nahezu inerten Oberfläche für Adsorbate bei UHV-Restgaspartialdrücken kaum attraktiv.

Dennoch dienen sie nicht nur als besonders einfach zu handhabende Modellsysteme, sondern sind auch von weiterführendem Interesse. Sie eignen sich als Träger für Van-der-Waals-epitaktisch aufgewachsene Schichten verschiedenster Substanzen, etwa C_{60} [24],

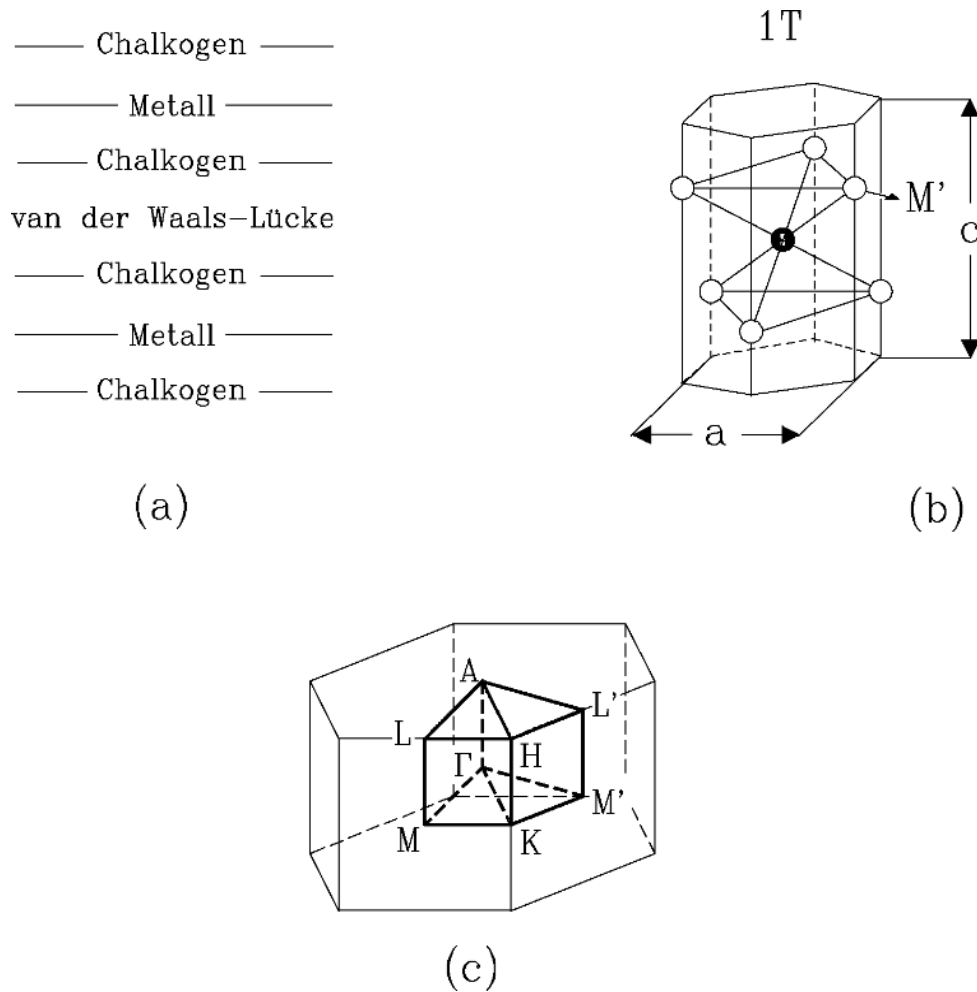


Abb. 5.1: Aufbau eines Schichtkristalls der 1T-Struktur: Abfolge der Schichten (a), Elementarzelle (b) und Brillouinzone mit den konventionellen Bezeichnungen der hochsymmetrischen Punkte (c) (aus [46])

deren Bandstruktur dann mehr oder minder unabhängig von der des Trägers untersucht werden kann.

Für die Strukturparameter von HfS₂ gilt mit den Bezeichnungen der Abbildung 5.1 [42]:

$$a = 3.635\text{\AA} \quad c = 5.837\text{\AA}$$

$$\Gamma\text{M} = 0.998\text{\AA}^{-1} \quad \Gamma\text{K} = 1.152\text{\AA}^{-1} \quad \Gamma\text{A} = 0.538\text{\AA}^{-1}$$

5.2 Die theoretische Bandstruktur

Die Abbildung 5.2 zeigt ein vereinfachtes Schema der elektronischen Zustandsdichte der Übergangsmetallchalkogenide mit Metallen der vierten, fünften und sechsten Neben-

gruppe und vermittelt so die Familienbeziehungen des HfS_2 . Eingezeichnet sind die besetzten s- und p-Zustände, die je nach Kristalltyp teilweise oder gar nicht besetzten d-Zustände sowie die antibindenden s- und p-Zustände. Mit zunehmender Besetzung spaltet sich das d_{z^2} -Band von den unbesetzten Zuständen ab und nähert sich den besetzten an.

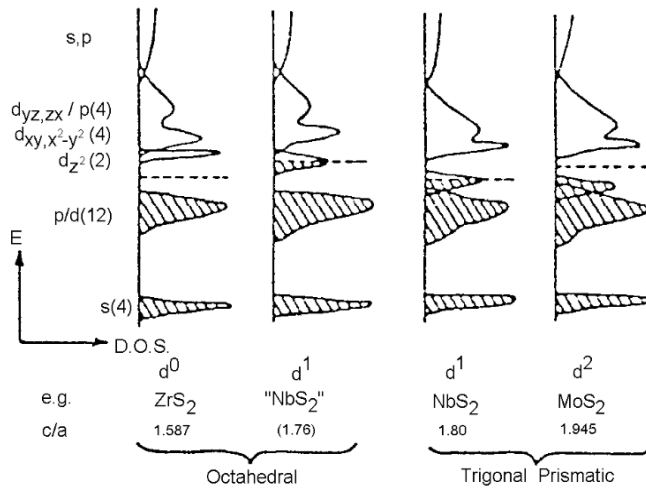


Abb. 5.2: Vereinfachtes Schema der elektronischen Zustandsdichte der Übergangsmetalldichalcogenide mit Metallen der vierten, fünften und sechsten Nebengruppe. Die besetzten Bänder sind schraffiert. Mit wachsendem Verhältnis c/a wird die trigonal prismatische ($2H$) Koordination gegenüber der oktaedrischen ($1T$) begünstigt. Wegen der Homologie von Hafnium und Zirkonium gilt für HfS_2 dasselbe Schema wie für ZrS_2 . (aus [47])

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten neuen Messungen haben in der Arbeitsgruppe von W.Schattke eine neue Rechnung zur elektronischen Bandstruktur angeregt. Die von F.Starrost [48] nach der **Extended Linear Augmented Plane Wave** - Methode [49] berechnete theoretische Bandstruktur zeigt die Abbildung 5.3. Das Prinzip der ELAPW-Methode besteht darin, das Kristallpotential in Kernregionen und Zwischenregionen einzuteilen, wobei die Zwischenregionen ein konstantes Potential (Null) erhalten. Man spricht vom Waffleisenpotential (*muffin tin potential*). Die Lösung der Schrödingergleichung in diesem Potential wird mit ebenen Wellen (= *plane waves*) angestrebt [50]. In der *Extended* LAPW-Methode werden zusätzliche Basisfunktionen eingeführt, die in der Zwischenregion verschwinden [49].

Zu den wichtigen Ergebnissen der Bandstrukturrechnung [48] (Abbildung 5.3) zählt die Lage des Valenzbandmaximums am Γ -Punkt sowie des Leitungsbandminimums am L-Punkt. Die Bandlücke wird wegen der *Local Density Approximation (LDA)* erheblich zu klein vorhergesagt. Nach der hier vorliegenden ELAPW-Rechnung beträgt die direkte Lücke (am Γ -Punkt) 0.8 eV, die indirekte Lücke (Γ L) 0.157 eV.

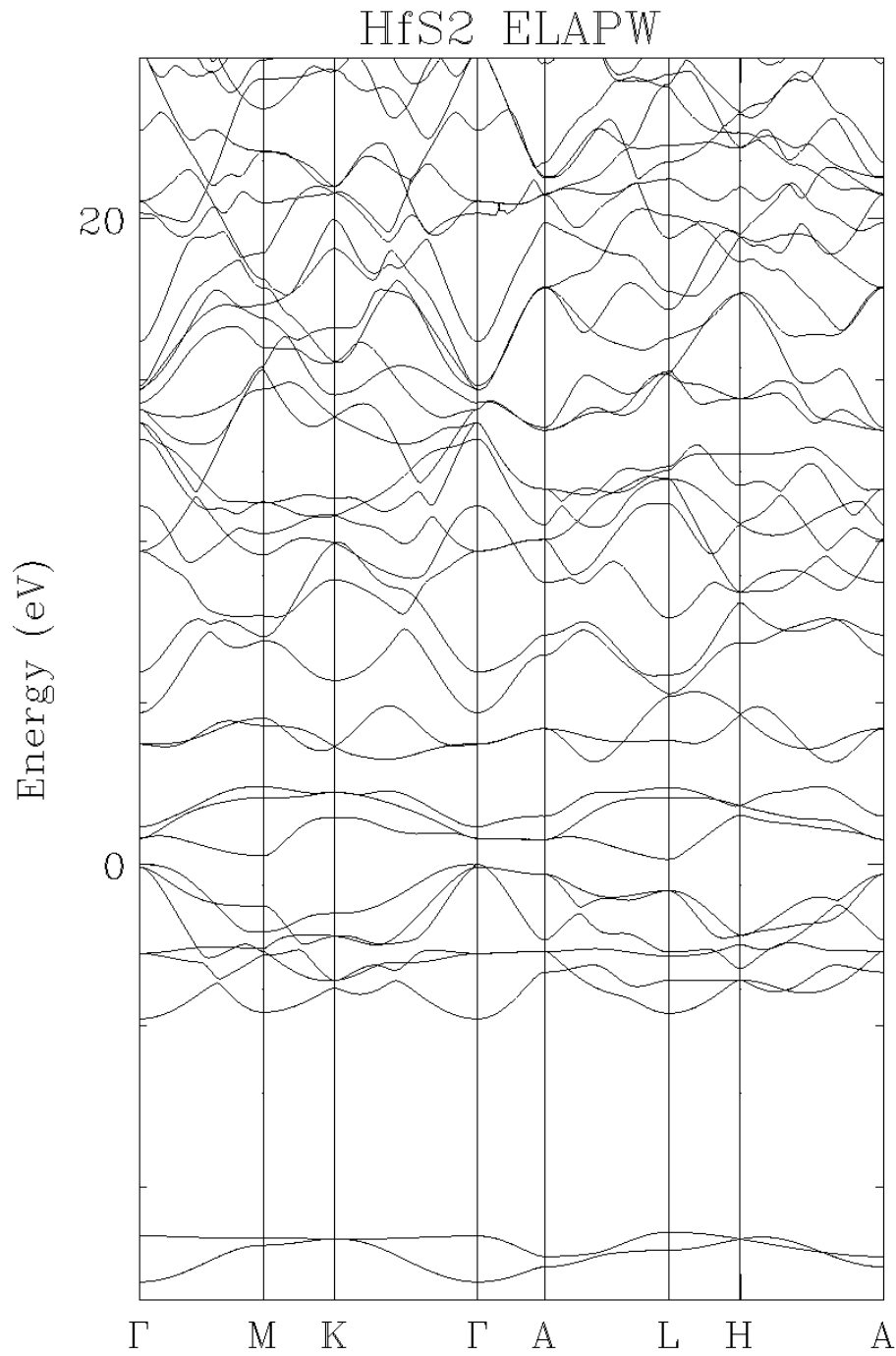


Abb. 5.3: Nach der ELAPW-Methode berechnete Bandstruktur von HfS_2 [48]. Die Energieskala ist auf das Valenzbandmaximum bezogen.

5.3 Die Messungen in k_{\perp} -Richtung

Entlang der Richtung ΓA wurden Messungen an den besetzten Zuständen im **E**lectron **D**istribution **C**urve- und im **C**onstant **I**nitial **S**tate-Meßmodus aufgenommen. Im EDC-Modus wird die Intensität des Photostroms als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} bei fester Anregungsenergie $h\nu$ detektiert. Im CIS-Modus wird die Photostromintensität bei festem Anfangszustand E_i gemessen. Um dies zu erreichen, muß mit der kinetischen Energie gleichzeitig die Anregungsenergie $h\nu$ derart variiert werden, daß $E_i = E_{kin} - h\nu$ konstant bleibt.

Die Abbildung 5.4 zeigt die gemessenen Spektren in ΓA -Richtung. Die CIS-Spektren sind auf die Intensität der Synchrotron-Strahlung normiert, die EDC-Spektren dagegen sind nicht normiert. Um die Normierung der CIS-Spektren zu erreichen, wurde die Intensität der Synchrotron-Strahlung aus dem Photostrom eines Goldblechs im Strahlengang ermittelt. Deutliche Photostrommaxima in den Spektren sind mit Strichsymbolen markiert. Die genaue Lage der Markierungen ist durch die Maxima angepaßter Gaußprofile festgelegt. Markierungen in den EDC-Spektren, denen besonders großflächige Gaußprofile zugrunde liegen, tragen zusätzliche Zeichen (Dreiecke, Quadrate, Rauten beziehungsweise Kreise). Die Anpassung von Gaußprofilen ist natürlich nicht eindeutig, so daß die Zuverlässigkeit der dadurch gewonnenen Aussagen nicht vollkommen ist. Die mit den Dreiecken, Quadraten, Rauten beziehungsweise Kreisen markierten Peaks sind vermutlich auf Emissionen zurückzuführen, die den auch von der Theorie vorhergesagten Bändern entsprechen. Darunter sind die beiden schwach dispergierenden Bänder (Dreiecke bzw. Kreise) der Theorie nach zweifach entartet. Vergleicht man die Dispersion in der theoretischen Bandstruktur mit derjenigen der markierten Strukturen in der EDC-Serie, so kann man den Γ -Punkt für das Band für kleine E_i (Rauten) bei etwa 20 eV und wieder bei etwa 29 eV vermuten, für $-5 \text{ eV} \leq E_i - E_{vbm} \leq -4 \text{ eV}$ (Quadrate) dagegen bei etwa 18 eV und erst wieder oberhalb von $h\nu = 29 \text{ eV}$ Anregungsenergie. (Man beachte dabei, daß längs der Energieachse eines EDC-Spektrums k_{\perp} nicht konstant ist.) Das Valenzbandmaximum bezüglich der ΓA -Richtung liegt damit nach Messung und Theorie am Γ -Punkt. Die nachfolgend noch zu diskutierenden k_{\parallel} -Messungen und die Theorie deuten darauf hin, daß das globale Valenzbandmaximum am Γ -Punkt liegt. Eine vollkommene Sicherheit kann aus den Messungen nicht gewonnen werden, da die k_{\parallel} -Serien nur für eine feste Anregungsenergie aufgenommen wurden. Die EDC-Spektren für $h\nu = 28 \text{ eV}$ und $h\nu = 29 \text{ eV}$ sind wegen der schlechten Zählrate und des damit verbundenen starken Rauschens durch die *Maximum Entropy*-Rekonstruktionen des zugehörigen Photostroms ersetzt. Für die übrigen Spektren ist eine MaxEnt-Rekonstruktion wegen der guten Gesamtauflösung $\Delta E \leq 80 \text{ meV}$ FWHM und der guten Zählstatistik nicht unbedingt erforderlich.

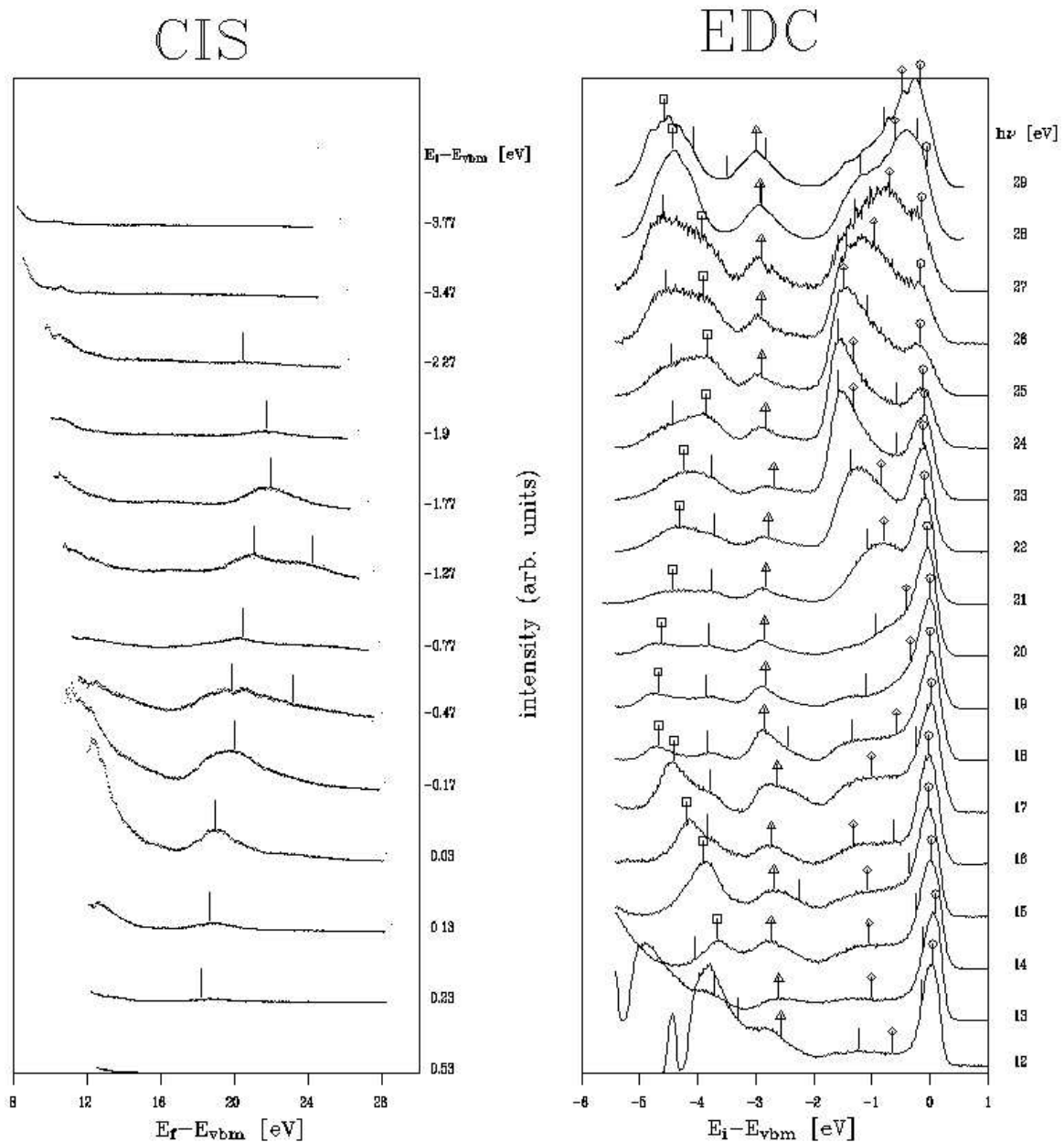


Abb. 5.4: Die Messungen in normaler Emission ($= \Gamma A$ -Richtung) an HfS_2 . Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur und einer Gesamtauflösung zwischen $\Delta E \approx 40 \text{ meV}$ FWHM ($h\nu = 12 \text{ eV}$ Anregungsenergie) und $\Delta E \approx 100 \text{ meV}$ FWHM ($h\nu = 29 \text{ eV}$). Die CIS-Spektren sind auf den Strahlstrom normiert, die EDC-Spektren sind nicht normiert. Die Markierungen in den Spektren sind das Ergebnis einer Anpassung von Gaußprofilen. Nähere Erläuterungen im Text.

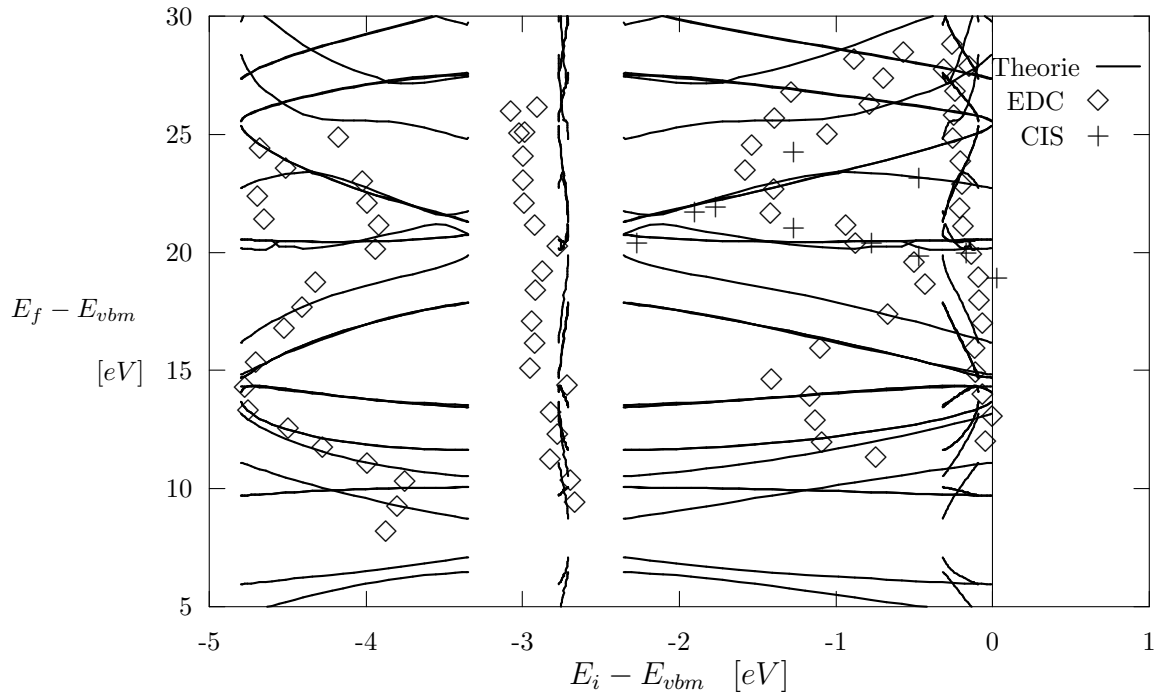


Abb. 5.5: *Electron Transition Plot der Theorie und der Photoemissionsmeßdaten für HfS_2 . Die Energieskala ist auf das Valenzbandmaximum (VBM) bezogen.*

Die CIS-Spektren weisen am Einsatz, d.h. bei $E_f - E_{vbm} \leq 12$ eV, sowie im Bereich $18 \text{ eV} \leq E_f - E_{vbm} \leq 24$ eV deutliche Strukturen auf. Während letztere eindeutig einer hohen Endzustandsdichte zuzuordnen sind, könnten die Strukturen am Einsatz der Spektren von einer in zweiter Ordnung angeregten Rumpfniveaumission herrühren. Hierfür kämen die $4f_{5/2}$ - und $4f_{7/2}$ -Niveaus in Frage, die in elementarem Hafnium eine Bindungsenergie von 19 eV beziehungsweise 17 eV besitzen [51]. Im CIS-Spektrum mit $E_i - E_{vbm} = -0.47$ eV liegt übrigens bei $E_f - E_{vbm} \approx 20$ eV tatsächlich keine manifeste Doppelstruktur vor, sondern eine Störung des Normierungssignals. Dadurch kommt es zu der „Delle“ im Spektrum.

Die Abbildung 5.5 zeigt den *Electron Transition*-Plot [5] der in der Abbildung 5.4 eingetragenen Markierungen, wobei aus den EDC-Spektren nur die wesentlichen, d.h. mit zusätzlichen Symbolen versehenen Markierungen übernommen wurden. Die Linien entsprechen den Positionen von Übergängen zwischen jeweils zwei Bändern aus der ELAPW-Bandstrukturrechnung. Auswahlregeln sind dabei nicht berücksichtigt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist gut, weil die Bereiche, in denen die Theorie Übergänge vorhersagt, vom Experiment verifiziert wurden. Speziell der Verlauf der nicht dispersiven Anfangszustände wird durch die Messung gut bestätigt. Außerdem wird das Valenzband bei $-5 \text{ eV} < E_i - E_{vbm} < -4$ eV mit $10 \text{ eV} < E_f - E_{vbm} < 15$ eV (Quadrate in der Abbildung 5.4 für $14 \text{ eV} < h\nu < 20$ eV) besonders gut bestätigt.

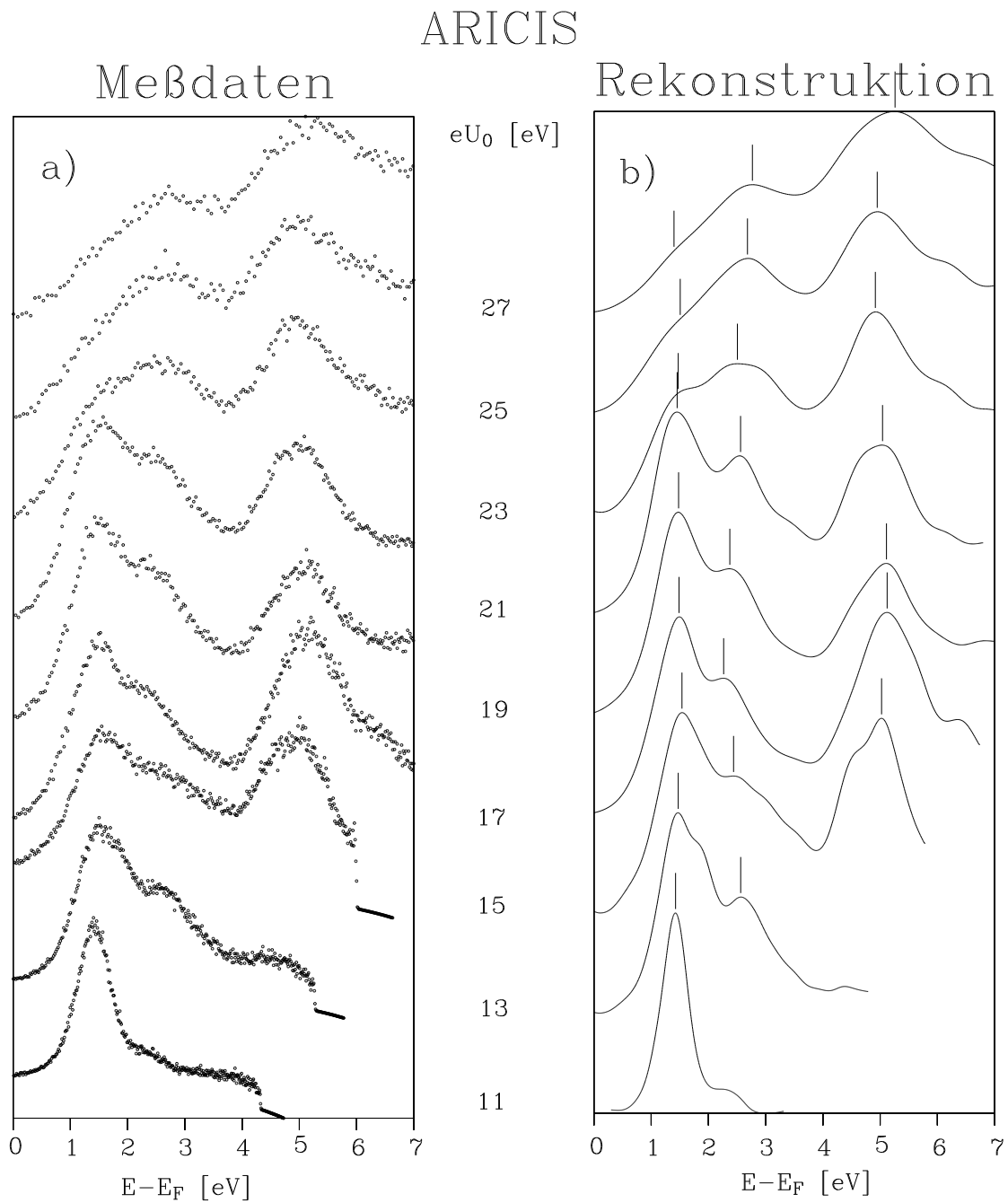


Abb. 5.6: Die inversen Messungen in ΓA -Richtung an HfS_2 . Die Abbildung a) zeigt die Meßdaten nach Abzug eines konstanten Untergrundes und Gewichtung der Kanäle mit der Gittercharakteristik. Die Auflösung verschlechtert sich von $\Delta E \approx 360$ meV bei $eU_0 = 11$ eV bis $\Delta E \approx 800$ meV bei $eU_0 = 27$ eV. Die Abbildung b) zeigt die zugehörigen MaxEnt-Rekonstruktionen. Deutliche Maxima und Schultern sind markiert. Es erfolgte keine Anpassung von Gaußprofilen.

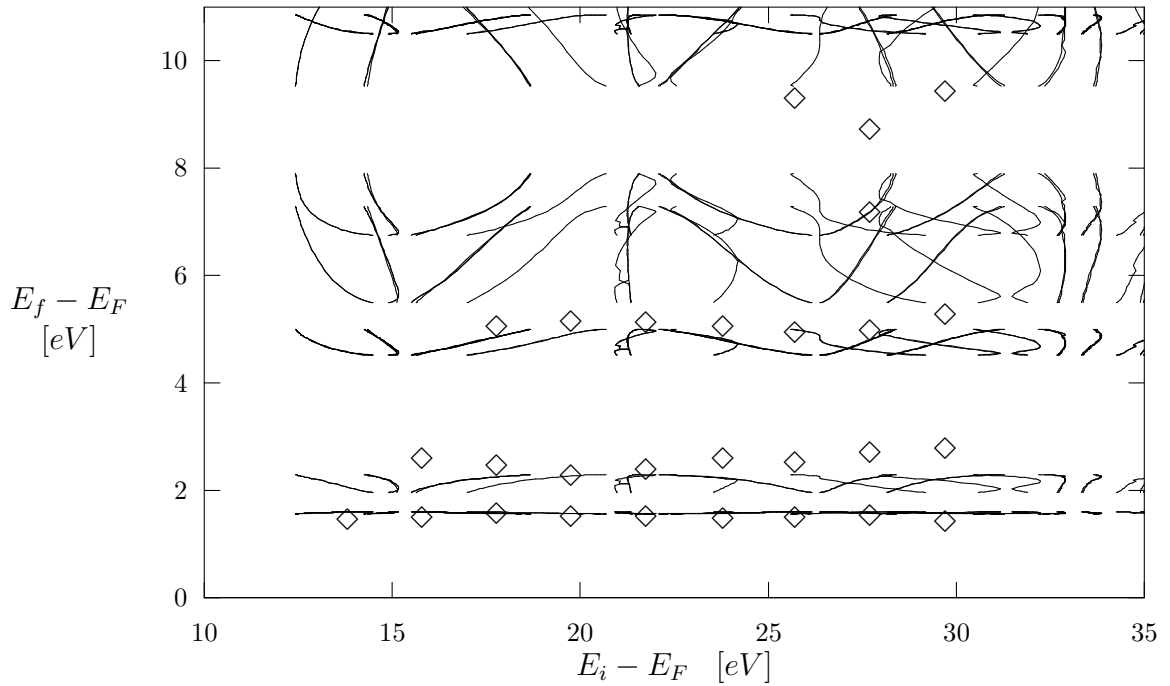


Abb. 5.7: *Electron Transition Plot der Theorie (Linien) und der inversen Photoemissionsmeßdaten (\diamond -Symbole) für HfS_2 . Die Energieskala ist auf die Fermienergie E_F bezogen. Das Ergebnis der Theorie ist um einen konstanten Energiebetrag verschoben worden (siehe Text).*

Die Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit inverser Photoemission in ΓA -Richtung an HfS_2 . Auf der linken Seite (Abbildung 5.6 a) sind die Originaldaten nach dem Abzug eines konstanten Untergrundes und der Gewichtung der Kanäle mit der Gittercharakteristik dargestellt. Auf der rechten Seite (Abbildung 5.6 b) befinden sich die zugehörigen MaxEnt-Rekonstruktionen. Für diese Rekonstruktionen wurde eine gaußförmige Spektrometerfunktion angenommen und die für die jeweilige Anregungsenergie eU_0 in früheren Arbeiten [13] ermittelte Gesamtauflösung verwandt. Eine gaußförmige Spektrometerfunktion ist dabei nur eine erste Näherung des realen Spektrometers. In der Zukunft wird an einem besseren Modell zu arbeiten sein. Die Auflösung hat bei $eU_0 = 11$ eV eine Halbwertsbreite von $\Delta E \approx 360$ meV und verschlechtert sich mit zunehmender Anregungsenergie bis auf $\Delta E \approx 800$ meV FWHM bei $eU_0 = 27$ eV. Die Verschlechterung der Auflösung folgt im wesentlichen aus den Beugungseigenschaften des Gitters. Mit zunehmendem eU_0 wird zugleich der von einem Spektrum erfaßte Photonenenergiebereich größer. Die Darstellung der Spektren ist auf die Fermienergie bezogen. Dieser Bezug ist mit einem geringeren Fehler behaftet als der Bezug auf das Valenzbandmaximum (siehe weiter unten in diesem Text).

Zu den wesentlichen Merkmalen der MaxEnt-Rekonstruktionen zählen das Hervortreten deutlicher Strukturen und das Verschwinden des Rauschens. Da die Peaks sich mit Gaußprofilen schlecht beschreiben lassen, wird auf einen Fit verzichtet. Stattdessen werden die

bedeutensten Maxima (Nullstellen der ersten Ableitung) und Schultern (Nullstellen der dritten Ableitung) in den Rekonstruktionen markiert. Die so ermittelten Übergänge werden in einen ET-Plot (Abbildung 5.7) aufgenommen und mit dem Ergebnis der ELAPW-Rechnung verglichen. Dabei entspricht einem Spektrum ein fester Anfangszustand E_i oberhalb des Vakuumniveaus, da die Spektren im ARICIS-Meßmodus (**A**nge **R**esolved **I**nverse **C**onstant **I**nitial **S**tate Spectroscopy) gewonnen wurden. Die Endzustände E_f liegen zwischen dem Vakuumniveau und der Fermienergie E_F . Das Ergebnis der ELAPW-Rechnung wurde für den Vergleich im ET-Plot längs der Energieachse (d.h. im Bild 5.7 diagonal) um einen konstanten Betrag¹⁰ verschoben, da die Bandlücke systematisch zu klein errechnet wird (siehe Abschnitt 5.2). Es können also nur der relative Energieabstand der Bänder und der Verlauf der Dispersion nach Theorie und Experiment miteinander verglichen werden. In diesen Kriterien zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung.

¹⁰Den auf das Valenzbandmaximum bezogenen Werten für die Energie wurde 0.8 eV addiert. Die resultierenden Werte wurden direkt in den auf E_F bezogenen ET-Plot eingetragen.

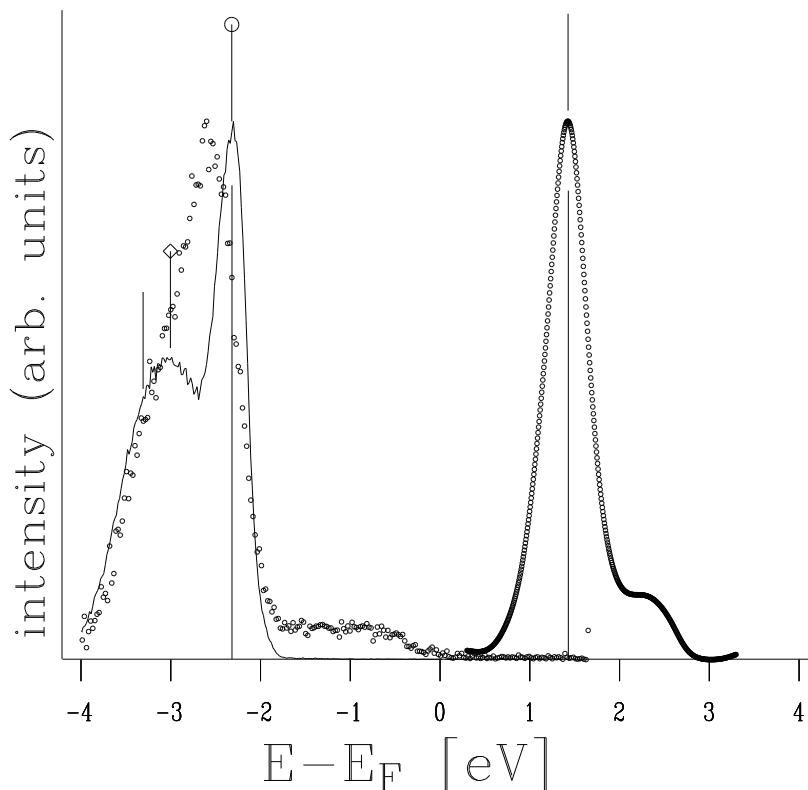


Abb. 5.8: Vergleich der bei $h\nu = 21.22$ eV Anregungsenergie in normaler Emission gewonnenen Photoemissionsspektren von HfS_2 aus der Messung am HASYLAB und aus dem Photoemissionsexperiment in der inversen Hauptkammer (siehe Kapitel 2). Das Photoemissionsspektrum aus der Apparatur in der inversen Hauptkammer befindet sich zusammen mit der ebenfalls eingezeichneten MaxEnt-Rekonstruktion eines inversen Photoemissionsspektrums (bei $eU_0 = 11$ eV ebenfalls in ΓA -Richtung gemessen, siehe Abbildung 5.6) auf einer gemeinsamen wohlgeechten Energieskala. Das am HASYLAB gemessene Spektrum ist so geschoben worden, daß es mit dem Spektrum aus dem Kieler Labor gut übereinstimmt. (Hier ist nur ein Ausschnitt auf der Seite geringer Bindungsenergie dargestellt.) Die schwache Struktur bei -2 eV $< E - E_F < 0$ eV im Photoemissionsspektrum aus dem Kieler Labor ist vermutlich auf die Anregung durch die He I_{β} -Emission der Helium-Gasentladungslampe zurückzuführen.

Mit der Kombination von Photoemission und inverser Photoemission kann die Bandlücke von HfS_2 bestimmt werden (siehe Kapitel 2). Bisher liegen optische Absorptionsmessungen [52] zur Bestimmung der Bandlücke vor. Diese haben Werte von 2.60 ± 0.05 eV (Ablesefehler aus der grafischen Darstellung in [52]) für die direkte Lücke (am Γ -Punkt) beziehungsweise 2.10 ± 0.05 eV für die indirekte Lücke (ΓL) ergeben. In [53] werden verschiedene Quellen zitiert, die für die indirekte Lücke Werte zwischen 1.8 eV und 2.24 eV sowie für die direkte Lücke Werte zwischen 2.4 eV und 2.9 eV angeben. Die Größenordnung für die direkte Lücke wird durch die Ansicht der Probe bestätigt [54]: HfS_2 erscheint violett.

Das Ergebnis der CARPIP-Messung im Kieler Labor zeigt die Abbildung 5.8. Darin sind ein mit der Anregungsenergie von $h\nu = 21.22$ eV mit der Vorrichtung in der Hauptkammer der inversen Photoemission (siehe Kapitel 2) erzeugtes Photoemissionsspektrum und die

MaxEnt-Rekonstruktion eines bei $eU_0 = 11$ eV erzeugten inversen Photoemissionsspektrums eingezeichnet. Diese Spektren besitzen eine gemeinsame wohlgeeichte Energieskala. Zusätzlich ist das bei $h\nu = 21.22$ eV am HASYLAB gemessene Photoemissionsspektrum eingetragen. Dieses Spektrum ist derart verschoben, daß es mit dem Photoemissionsspektrum aus der inversen Kammer möglichst gut übereinstimmt. Dabei ist der Abschnitt höherer Bindungsenergie nicht eingezeichnet. Mit diesem Vergleich der Spektren kann für die inversen Photoemissionsmessungen und die Hamburger Photoemissionsmessungen eine gemeinsame Energieachse hergestellt werden. Der Peak mit der geringsten Bindungsenergie bei dem Photoemissionsspektrum mit $h\nu = 21.22$ eV liegt nach den bisherigen Ergebnissen etwa 100 meV unterhalb des Valenzbandmaximums. Wenn man dies berücksichtigt und den Abstand der Maxima der Peaks (in der Abbildung 5.8 mit senkrechten Strichen markiert) zu 3.7 eV abliest, ergibt sich aus der Abbildung 5.8 eine direkte Bandlücke von etwa 3.6 ± 0.4 eV. Der Fehler, der sich aus dem Vergleich der Photoemissionsspektren ergibt, beträgt dabei mindestens 200 meV. Der Fehler in der Bestimmung des Valenzbandmaximums sowie der Fehler aus der Bestimmung der Fermienergie in der inversen Photoemission kommen noch hinzu. Der Fehler in der Bestimmung der Fermienergie ist dabei im wesentlichen der Fehler in der Messung der Austrittsarbeit der Kanone Φ_{Gun} und muß mit circa 100 meV beziffert werden. Φ_{Gun} ist eine Funktion von eU_0 und der Zeit. Doch selbst unter Berücksichtigung dieser Fehler ist die direkte Lücke nach der CARPIP-Messung noch größer als der größte Literaturwert nach optischen Messungen von 2.9 eV. Deshalb sollten hier zur Sicherheit weitere Messungen an verschiedenen Proben vorgenommen werden. Zugleich muß aber beachtet werden, daß auch optische Messungen mit systematischen Fehlern sowie Interpretationsfehlern infolge der Vernachlässigung exzitonischer Effekte behaftet sein können.

5.4 Die Messungen in k_{\parallel} -Richtung

Die Messungen in den k_{\parallel} -Richtungen sind schwieriger zu interpretieren als die k_{\perp} -Messungen, da sich k_{\perp} nun nicht mehr nur mit der kinetischen Energie, sondern auch noch mit der Variation des Detektionswinkels ϑ ändert (siehe Gleichung 2.9). Bei einer k_{\parallel} -Messung im EDC-Modus längs einer der hochsymmetrischen Richtungen ist \vec{k} irgend- ein Punkt in der Γ MLA- beziehungsweise in der Γ KHA-Ebene. Die EDC-Spektren der Abbildungen 5.9 und 5.10 wurden bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 21.22$ eV gemessen. Wegen der vergleichsweise hohen Auflösung ($\Delta E < 60$ meV FWHM) wurde für die hier vorliegenden Photoemissionsspektren auf eine MaxEnt-Rekonstruktion verzichtet. Aus der zuvor begründeten Annahme, daß bei einer Anregungsenergie von $h\nu \approx 20$ eV für $E_i - E_{vbm} \approx 0$ der Γ -Punkt getroffen wird, können wir schließen, daß für $\vartheta = 0$ und $E_i - E_{vbm} \approx 0$ der Γ -Punkt knapp verfehlt und mit zunehmendem ϑ die Γ MKM'-Ebene bald geschnitten wird (vgl. Gleichung 2.9).

Sinnvollerweise vergleicht man wegen der k_{\perp} -Unsicherheit bei den k_{\parallel} -Messungen die experimentell ermittelte Banddispersion mit der projizierten Bandstruktur der Theorie [48], bei der alle in der spektroskopierten Ebene der Brillouinzone von der Theorie vorhergesagten Bänder berücksichtigt werden. Der Vergleich von Theorie und Experiment erfolgt mit dieser Maßgabe in einer Darstellung, in welcher $E_i - E_{vbm}$ gegen k_{\parallel} aufgetragen wird. Die Abbildungen 5.11, 5.12 und 5.13 zeigen das Ergebnis dieses Vergleichs für die Γ M-, Γ M'- beziehungsweise Γ K-Richtung. Darin sind die in den Spektren gefundenen wesentlichen Strukturen als Kreise eingetragen. Die projizierten Bänder der Theorie treten als durchgezogene Linien auf. Die Projektion müßte eigentlich zwischen je zwei Bändern in hochsymmetrischer Richtung (z.B. $\Gamma(A)K(H)$) ein Kontinuum ergeben, kann aber nur in diskreten Schritten berechnet werden. In der Abbildung 5.11 umfaßt die k_{\parallel} -Achse zwei Brillouinzone ($|\Gamma M| = 0.998 \text{ \AA}$). Die Theorie ist deshalb ebenfalls für zwei Brillouinzone dargestellt. Die Messungen in der Γ M'LA-Ebene werden mit der Theorie für die Γ MLA-Ebene verglichen (Abbildung 5.11). Die Messungen in der Γ M'LA-Ebene unterscheiden sich von jenen in der Γ MLA-Ebene erwartungsgemäß fast ausschließlich durch veränderte Intensitäten der Peaks. Längs der Γ M'-Richtung wurde nur bis etwa $0.5|\Gamma M'|$ gemessen.

Der Theorie zufolge liegt das Valenzbandmaximum am Γ -Punkt. Die Messungen bestätigen dies mit dem Verlauf der Dispersion. Da jedoch die k_{\parallel} -Messungen nur bei 21.22 eV Anregungsenergie aufgenommen wurden, besteht hier keine vollkommene Sicherheit.

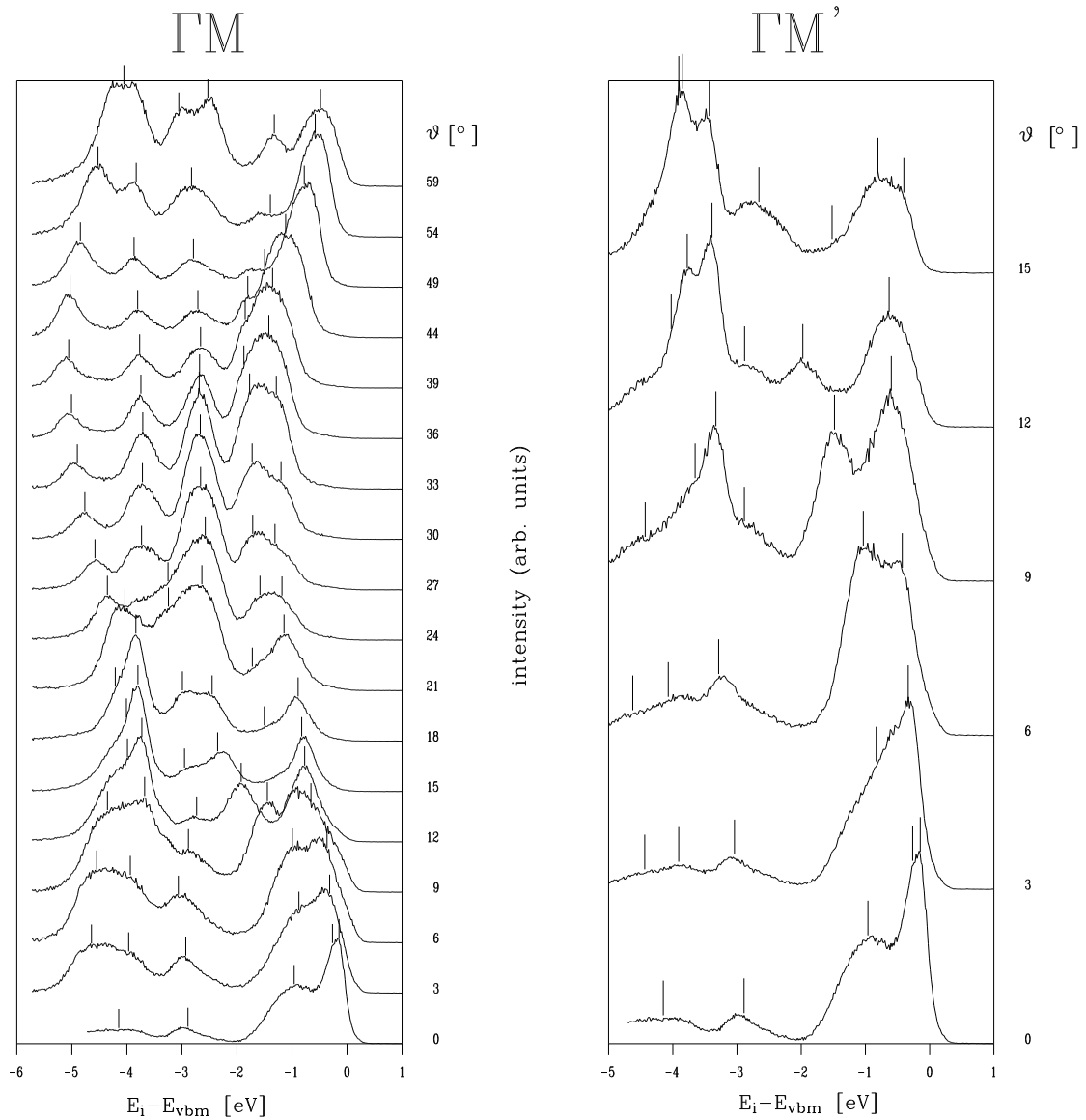


Abb. 5.9: Die Messungen in der Γ MLA-Ebene an HfS_2 . Die Spektren wurden im EDC-Modus bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 21.22$ eV aufgenommen. Die Spektren sind nicht normiert. Längs der Γ M-Richtung wurde ausgehend von $\Gamma(A)$ über $M(L)$ hinaus gemessen. Längs Γ M' wurde ausgehend von $\Gamma(A)$ bis etwa $0.5 |\Gamma M'|$ gemessen. Nähere Erläuterungen im Text.

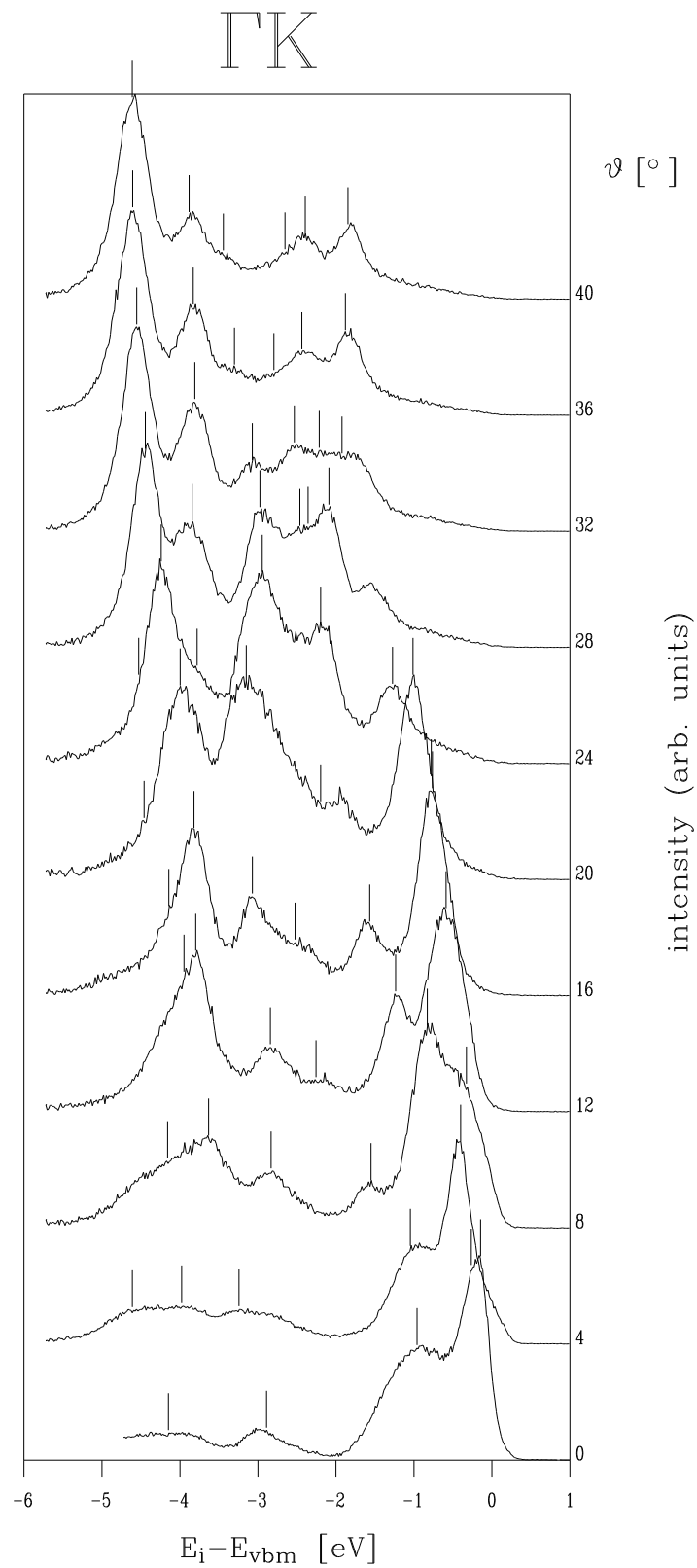


Abb. 5.10: Die Messungen in der ΓK -Ebene an HfS_2 . Die Spektren wurden im EDC-Modus bei einer Anregungsenergie von $h\nu = 21.22$ eV aufgenommen. Nähere Erläuterungen im Text.

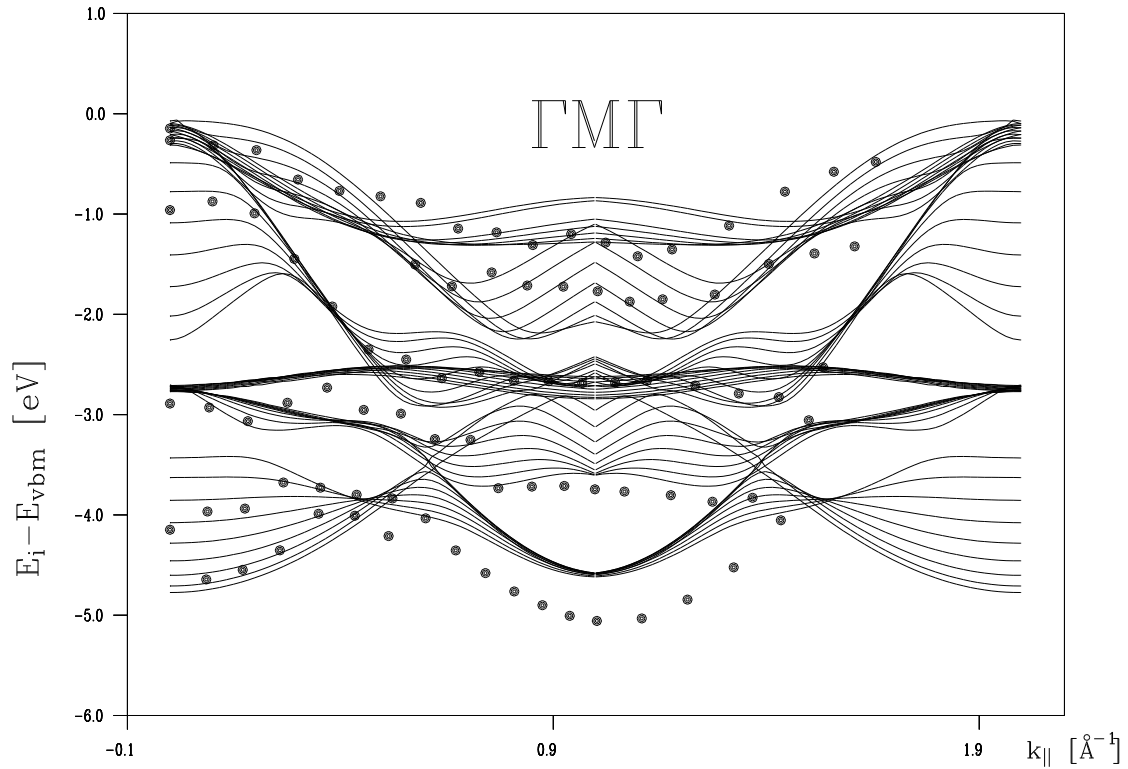


Abb. 5.11: Vergleich der aus den Messungen in der Γ MLA-Ebene an HfS₂ ermittelten Peakpositionen (Kreise) mit der nach der ELAPW-Methode errechneten, auf die Γ MLA-Ebene projizierten Bandstruktur (Linien). Es wurde mit k_{\parallel} über die erste Brillouinzone hinaus gemessen, daher ist auch die Theorie entsprechend dargestellt. Nähere Erläuterungen im Text.

Für alle k_{\parallel} -Richtungen zeigt sich insgesamt eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Struktur mit der Theorie. Sowohl in der Γ MLA-Ebene als auch in der Γ KHA-Ebene sagt die Theorie für den spektroskopierten Energiebereich sechs Bänder voraus, die teilweise entartet sind. Die gemessenen Spektren bestätigen dies mit fünf bis sechs deutlich erkennbaren Peaks, deren Maxima in Bereichen der projizierten Bänder liegen oder von diesen Bereichen nur gering, das heißt, um weniger als 0.5 eV abweichen. Die Dispersion der theoretisch beziehungsweise experimentell ermittelten Bänder stimmt weitgehend überein. Insbesondere die nahezu dispersionslose Struktur bei $E_i - E_{vbm} \approx -3$ eV, die in allen spektroskopierten Richtungen auftritt, zeigt eine gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie. Ebenso gilt dies für die deutliche Dispersion der Bänder in der Nähe des Valenzbandmaximums in Richtung größerer Bindungsenergie mit zunehmendem k_{\parallel} .

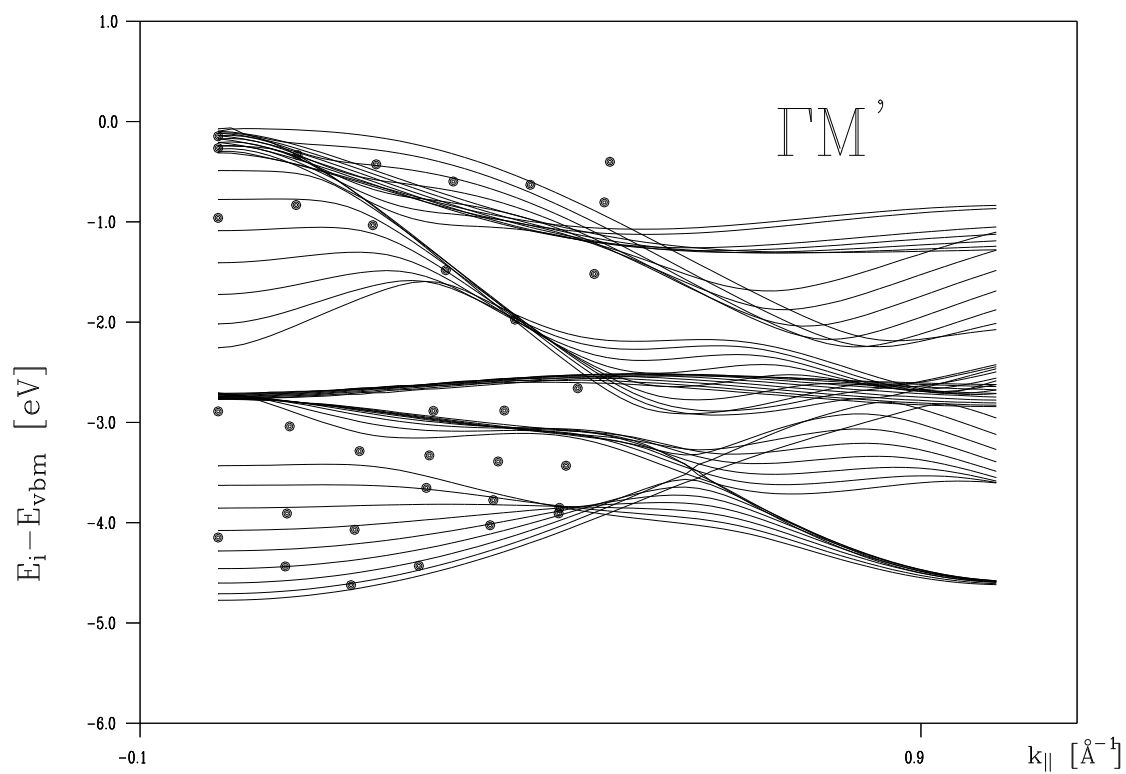


Abb. 5.12: Vergleich der aus den Messungen in der $\Gamma M' LA$ -Ebene an HfS_2 ermittelten Peakpositionen (Kreise) mit der nach der ELAPW-Methode errechneten, auf die $\Gamma M' LA$ -Ebene projizierten Bandstruktur (Linien). Nähere Erläuterungen im Text.

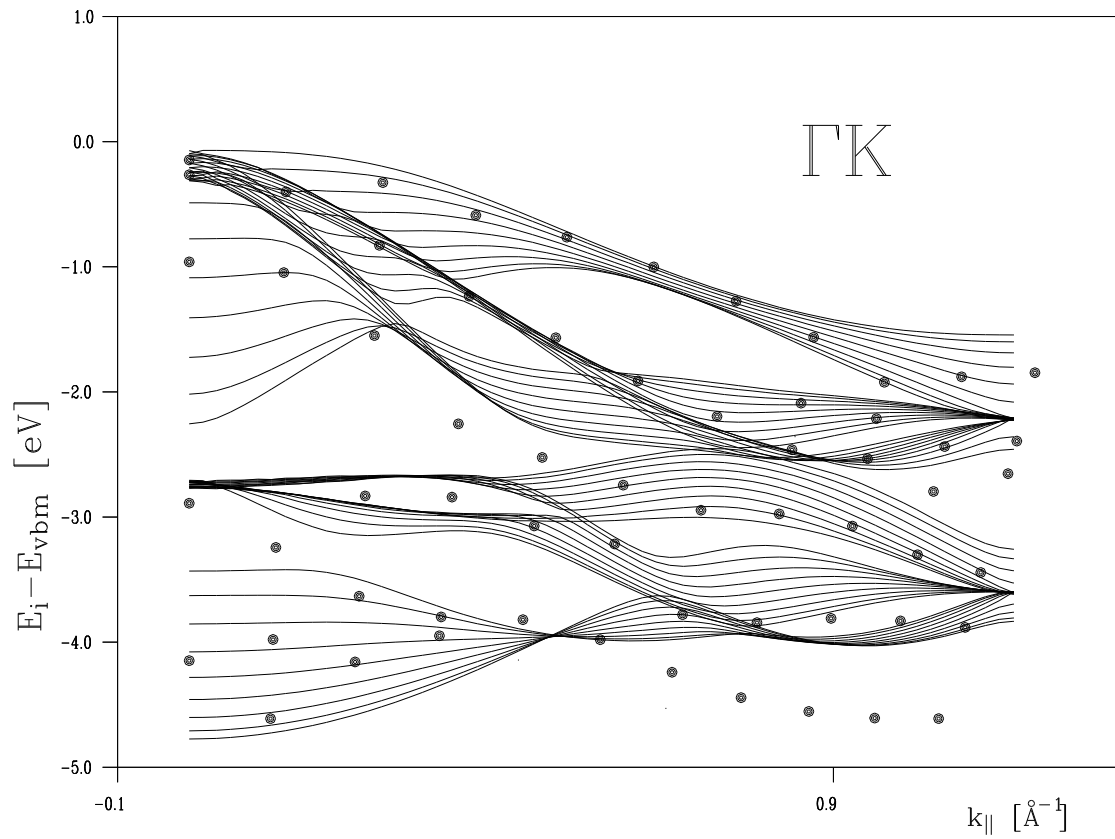


Abb. 5.13: Vergleich der aus den Messungen in der ΓKHA -Ebene an HfS_2 ermittelten Peakpositionen (Kreise) mit der nach der ELAPW-Methode errechneten, auf die ΓKHA -Ebene projizierten Bandstruktur (Linien). Nähere Erläuterungen im Text.

6 Rumpfniveauspektroskopie an Tantaldisulfid (TaS₂)

Von besonderem Interesse sind verbesserte Auswerteverfahren im Bereich der Rumpfniveauspektroskopie. Die Maximum-Entropy-Methode kann hier sinnvoll eingesetzt werden. Frühe Versuche, MaxEnt und verwandte Regularisierungsmethoden in der Festkörperspektroskopie anzuwenden, wurden für XPS¹¹ unternommen [55]. Die Anpassung von Profilen an Spektren, die bei hoher Anregungsenergie gemessen werden, muß Vielteilcheneffekte berücksichtigen.

Besonderen Anlaß für Rumpfniveauspektroskopie bietet Tantaldisulfid. Dieser Schichtkristall weist bei niedrigen Temperaturen sogenannte Ladungsdichtewellen (Charge Density Waves CDW) auf, die einen erheblichen Einfluß auf die Gestalt der 4f-Niveaux des Tantal haben [56]. Ladungsdichtewellen sind räumliche Modulationen der Ladungsdichte im Kristall auf einer Skala von einigen Gitterkonstanten. Im Falle des TaS₂ wird von einer 13 Atome umfassenden CDW-Einheitszelle gesprochen [44]. Mit zunehmender Temperatur geht der Kristall von einer kommensurablen über eine quasikommensurable in eine inkommensurable Phase über, in der keine CDW mehr zu beobachten ist. Dabei verschwinden deutliche Strukturen in den Ta-4f-Spektren, so daß in der CDW-freien Phase nur noch zwei Peaks erkennbar sind, die der Spin-Bahn-Aufspaltung der Zustände entsprechen.

Im Zusammenhang mit den Ladungsdichtewellen und der Gestalt der Spektren sind noch viele Fragen ungeklärt. Einigen dieser Fragen soll der erste Abschnitt dieses Kapitels gewidmet werden. Grundsätzliches zu Ladungsdichtewellen ist in [57] nachzulesen. Dort findet man auch Untersuchungen der Ladungsdichtewellen mit Rastertunnelmikroskopie.

Die Spektren mancher Rumpfniveaux metallischer Kristalle weisen Peaks auf, denen man sogenannte Doniach-Sunjic-Profile anpaßt. Diesen Profilen und ihrer möglichen Existenz bei den Schwefel-2p-Niveaux des TaS₂ gilt der zweite Abschnitt dieses Kapitels.

6.1 Die Ta-4f-Niveaux

Die Abbildung 6.2 zeigt eine Serie von Rekonstruktionen der Photostromspektren zu Messungen mit verschiedenen Anregungsenergien an den Ta 4f Niveaux. Mit zunehmender Anregungsenergie verschlechtert sich die Auflösung erheblich. Die Rekonstruktion liefert jedoch für jede Auflösung ungefähr das gleiche Bild. Mögliche Unterschiede könnten hier auf tiefenabhängig verschiedene Beiträge von Oberflächen- und Volumeneffekten zurückzuführen sein. So stimmen die Rekonstruktionen zu den Messungen bei einer Halbwertsbreite von $\Delta E = 262$ meV und bei $\Delta E = 457$ meV nahezu perfekt überein. Die Rekonstruktion bei $\Delta E = 96$ meV weist veränderte Intensitäten bei unveränderten

¹¹X-Ray Photoemission Spectroscopy

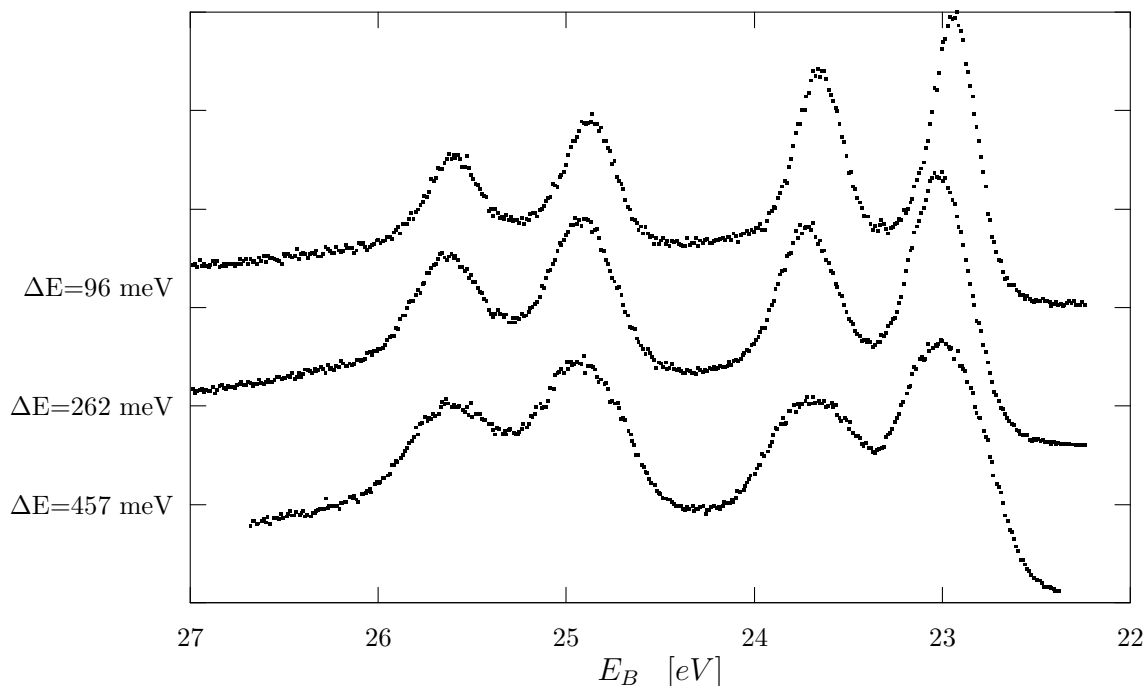


Abb. 6.1: Spektren der Ta-4f-Niveaux von TaS_2 . Das obere Spektrum wurde mit einer Anregungsenergie von $h\nu = 65$ eV bei einer Gesamtauflösung von $\Delta E = 96$ meV gewonnen, das mittlere bei $h\nu = 200$ eV und $\Delta E = 262$ meV, das untere bei $h\nu = 300$ eV und $\Delta E = 457$ meV. Die Energieskala zeigt die Bindungsenergie E_B . Während der Messung betrug die Temperatur zwischen 80 K und 90 K, die Probe befand sich also in der kommensurablen CDW-Phase. Diese Meßdaten liegen den Rekonstruktionen in Abbildung 6.2 zugrunde.

Peakpositionen auf. Hierfür sind sicherlich Oberflächeneffekte verantwortlich. In weiteren Untersuchungen in dieser Richtung liegt eine wichtige Anwendungsmöglichkeit der *Maximum Entropy*-Methode.

Die Spektren in Abbildung 6.2 wurden bei Temperaturen zwischen 80 K und 90 K gewonnen, also in der kommensurablen Phase. Hier spalten die Ta $4f_{5/2}$ und $4f_{7/2}$ Peaks in je zwei Peaks auf, wobei die Peaks mit der höheren Bindungsenergie dem Bahndrehimpuls $5/2$ zuzuordnen sind [56].

Die Abbildung 6.3 zeigt zum Vergleich ein Spektrum der Ta 4f-Niveaux, das bei einer Temperatur von ca. 300 K gemessen wurde. Vergleicht man die Lage der Maxima der Peaks in den Rekonstruktionen der hochauflösenden Messungen (96 meV) bei den verschiedenen Temperaturen (80 K bis 90 K bzw. ca. 300 K), so findet man, daß der Abstand der Peakpaare, die den $4f_{5/2}$ - beziehungsweise $4f_{7/2}$ -Niveaux entsprechen, abnimmt. In guter Übereinstimmung mit [56] ergibt sich ein Abstand der Peaks von 0.73 eV \pm 0.01 eV bei kalter Probe, also in der kommensurablen CDW-Phase, und von 0.54 eV \pm 0.02 eV bei warmer Probe, also in der quasikommensurablen CDW-Phase.

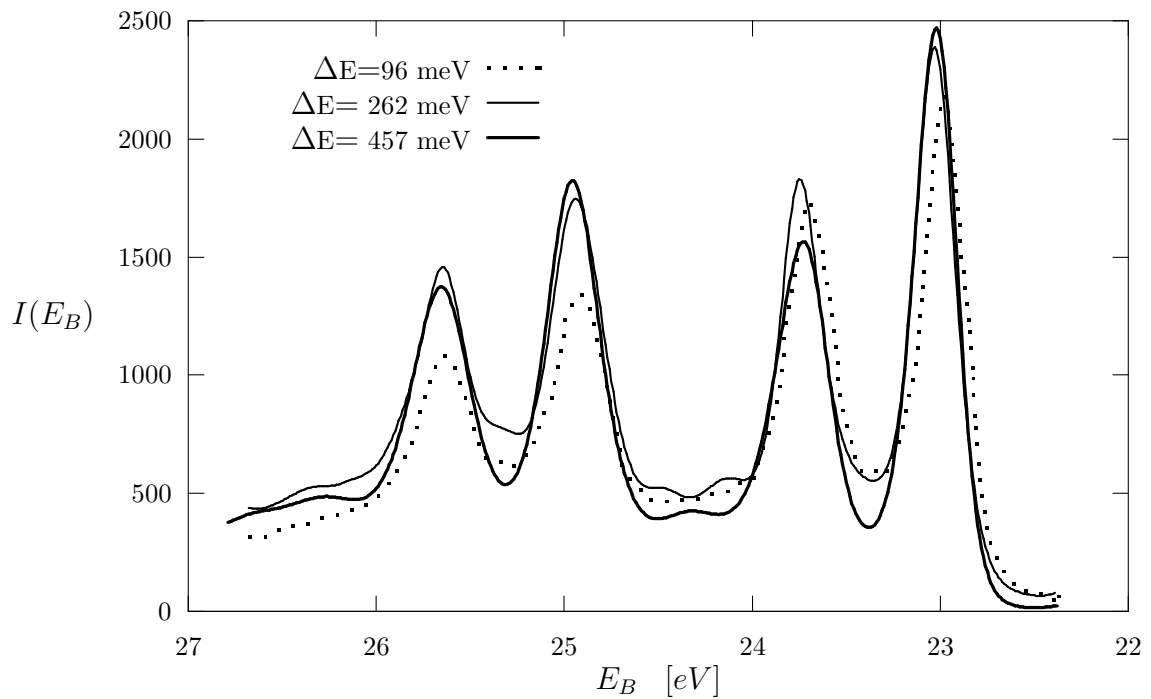


Abb. 6.2: *Rekonstruktion des Photostroms aus den in der Abbildung 6.1 dargestellten Spektren der Ta-4f-Niveaux von TaS₂. Die Rekonstruktionen für $\Delta E=262$ meV und $\Delta E=457$ meV stimmen nahezu perfekt überein. Die Rekonstruktion für $\Delta E=96$ meV weist infolge von Oberflächeneffekten andere Intensitäten auf. Mit MaxEnt können hier also physikalische Effekte von Auflösungseffekten unterschieden werden.*

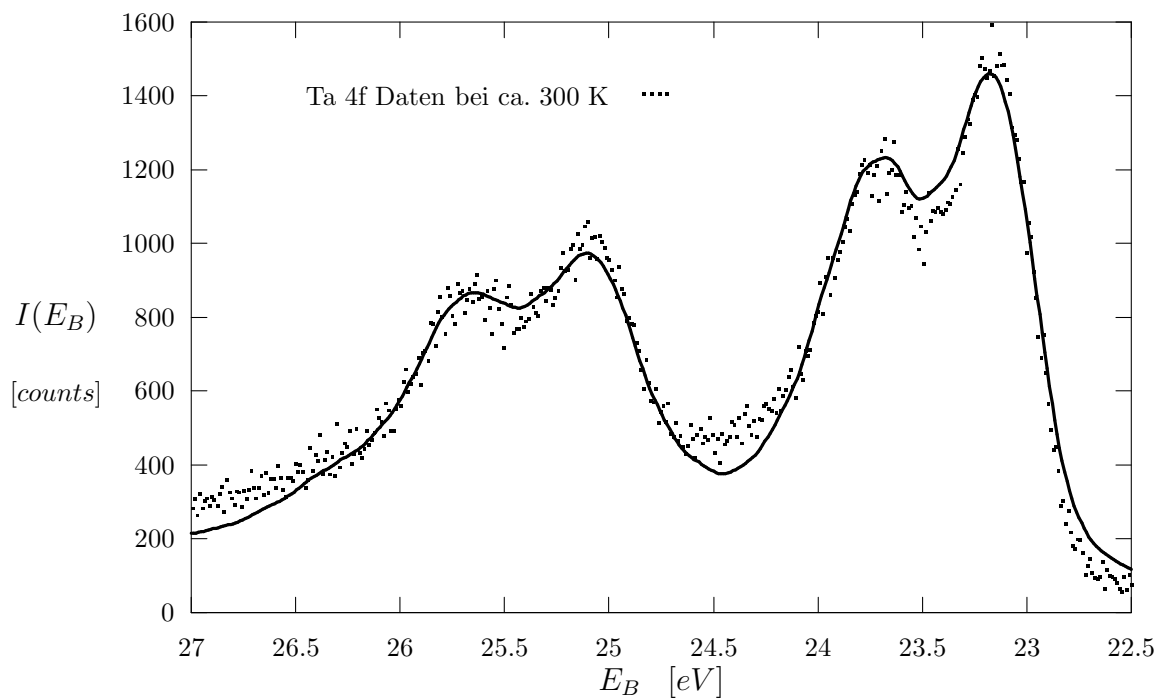


Abb. 6.3: Rekonstruktion des Photostroms zu einem Spektrum der Ta-4f-Niveaux von TaS_2 , das bei einer Temperatur von 300 K – also in der quasikommensurablen CDW-Phase – und einer Anregungsenergie von 65 eV gewonnen wurde. Die Gesamtauflösung betrug $\Delta E \approx 96$ meV.

6.2 Die S-2p-Niveaux

Doniach–Šunjić Line Shape

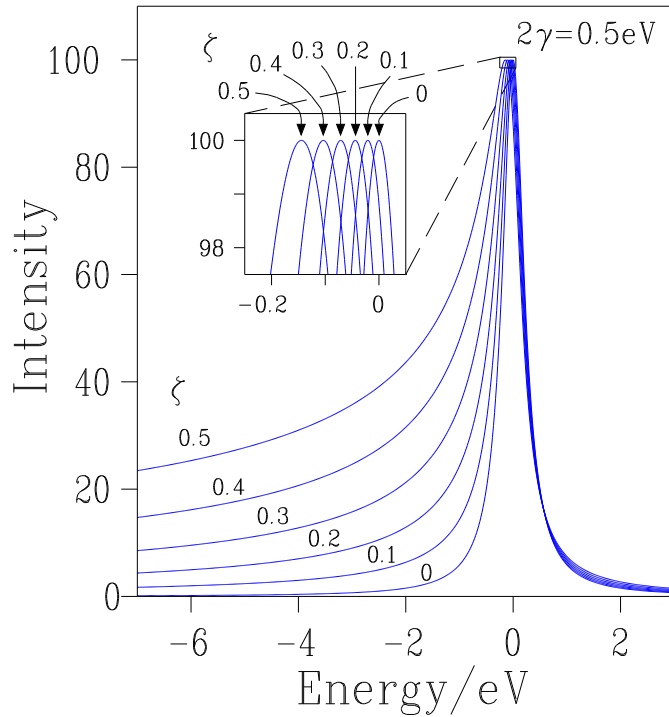


Abb. 6.4: Abhängigkeit der Doniach-Sunjić-Profilform vom Singularitätsparameter ζ . Für $\zeta = 0$ liegt ein Lorentzprofil mit Maximum bei $\omega = 0$ und einer Halbwertsbreite von 2γ vor. Mit zunehmendem ζ nimmt die Asymmetrie zu, und das Maximum schiebt zu höheren Bindungsenergien. Aus [4].

Infolge von Vielteilcheneffekten verlieren die Rumpfniveaumissionen von Metallen ihre symmetrische Gestalt [58]. Nach einem anschaulichen Modell wird ein Loch im Rumpf durch Elektronen im Leitungsband abgeschirmt. Dieser Effekt benötigt Energie und führt zu einer Verschiebung der Photoemissionsstruktur zu höheren Bindungsenergien [4]. Für Rumpfniveaumissionen von Metallen wird deshalb die folgende asymmetrische Form angegeben:

$$I(\omega) \propto \frac{\cos\left(\frac{\pi\zeta}{2} + (1-\zeta)\left(\arctan\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)\right)\right)}{(\omega^2 + \gamma^2)^{\frac{1-\zeta}{2}}} \quad (6.1)$$

Darin ist ω die detektierte Energie, 2γ die Halbwertsbreite (FWHM) einer Lorentz-Kurvenform und ζ der sogenannte Singularitätsparameter. Der Wertebereich des Singularitätsparameters ist $0 \leq \zeta \leq \frac{1}{2}$. Die Gleichung 6.1 beschreibt im Grenzfall $\zeta \rightarrow 0$ eine Lorentzkurve. Im Grenzfall $\frac{\omega}{\gamma} \gg 1$, $\omega > 0$, $\gamma > 0$, $\zeta \rightarrow \frac{1}{2}$, wird die rechte Seite der Gleichung 6.1 zu $\omega^{\zeta-1}$. γ wird von der Lebensdauer des Rumpfniveau-Loches regiert.

Die Anpassung von Doniach-Sunjić-Profilen ist aufwendig, da mit der Intensität, der Halbwertsbreite, der Peaklage und dem Singularitätsparameter vier Parameter je Peak zu variieren sind. Zudem muß eventuell noch ein Untergrund geeignet berücksichtigt werden. ζ ist wegen der Zwangsbedingung $\zeta \in [0, \frac{1}{2}]$ numerisch schwer zu behandeln. Die algorithmische Implementierung gelingt jedoch mit der Parametrisierung $\zeta = \frac{1}{4} \sin(\tilde{\zeta}) + \frac{1}{4}$ mit

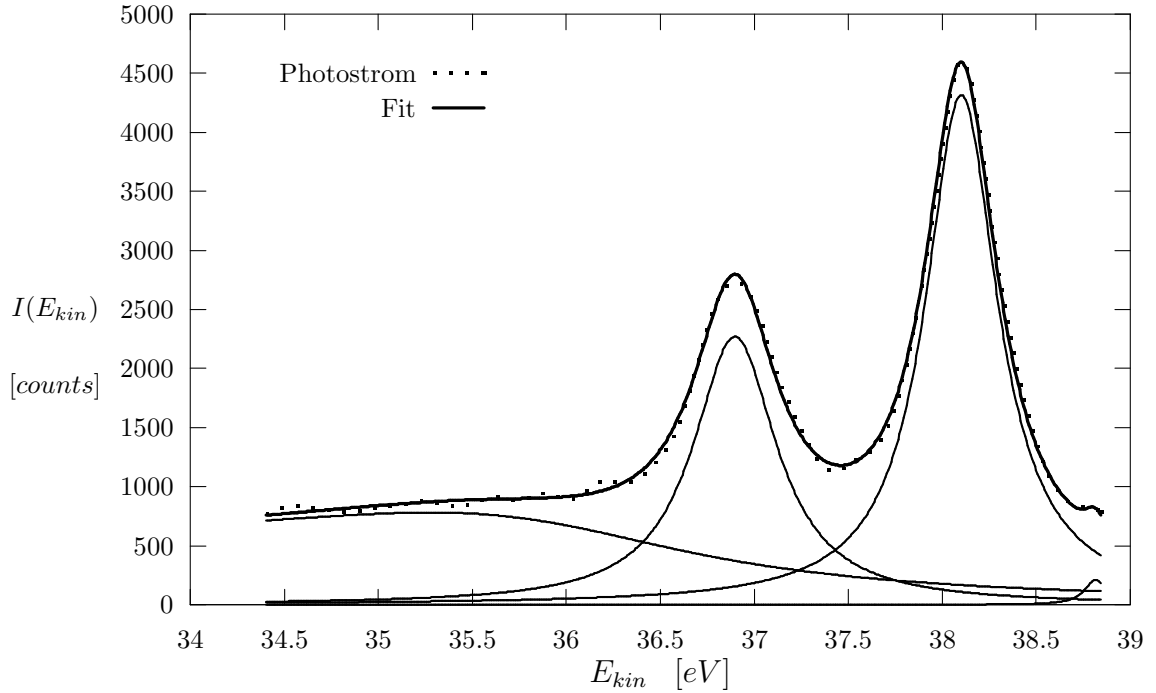


Abb. 6.5: Versuch einer Anpassung von vier Doniach-Sunjic-Profilen an den Photostrom, der aus einem bei etwa 330 K gewonnenen Spektrum an den Schwefel-2p-Niveaux von TaS_2 (Anregungsenergie $h\nu = 200$ eV) rekonstruiert wurde. Die Anpassung zeigt kein im Sinne der Doniach-Sunjic-Theorie befriedigendes Ergebnis: Zwei der Peaks entarten zu einem Untergrundbeitrag, die beiden anderen sind lorentzförmig. Eine Anpassung von zwei Peaks (nicht abgebildet) ist ebenso unbefriedigend.

$\tilde{\zeta} \in \mathbb{R}$. Grundsätzliches zu Doniach-Sunjic-Profilen und zu möglichen Methoden ihrer Anpassung findet man in [59].

Nach [44] lassen sich die Rumpfniveaumissionen der S2p-Niveaux von TaS_2 zumindest in der bei Raumtemperatur vorliegenden quasikommensurablen Phase mit Doniach-Sunjic-Profilen beschreiben. Demzufolge besäße TaS_2 in dieser Phase einen metallischen Charakter. Auf einen metallischen Charakter in der quasikommensurablen Phase weisen auch die hohe Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie sowie der geringe elektrische Widerstand in dieser Phase hin [60, 61].

Die Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe konnten jedoch die Doniach-Sunjic-Profilform in den Photostromspektren der Schwefel-2p-Niveaux, die bei Temperaturen zwischen 320 K und 330 K gewonnen wurden, bisher nicht bestätigen. Dagegen zeigte sich, daß die Profilanpassung wegen des großen Einflusses des Untergrundes im Spektrum auf den Asymmetrieparameter ζ grundsätzlich sehr schwierig ist. Auf diese Schwierigkeit wurde übrigens bereits in [4] hingewiesen. Die Zuverlässigkeit von Aussagen bezüglich ζ , sofern sich diese ausschließlich auf die Anpassung der Profilform stützen, erscheint zweifelhaft. Für einen Test der Anpassungsmethode wäre es erforderlich, die Anpassung zunächst an Spektren vorzunehmen, die unter geeigneten Bedingungen an *reinen Metallen*

gemessen wurden und für die die Doniach-Sunjic-Profilform gesichert ist. Bezüglich der Messungen an den S2p-Niveaux von TaS₂ bestehen dagegen noch zu große Unsicherheiten in den Umgebungsbedingungen, so daß wir unsere Ergebnisse auch nur unter großem Vorbehalt mit denen in [44] vergleichen können. Die Abbildung 6.5 zeigt den Versuch einer Anpassung von vier Doniach-Sunjic-Profilen an den rekonstruierten Photostrom zu einem unserer S2p-Spektren. Dabei wurden für jeden Peak (Peakindex $i = 1, \dots, 4$) die Parameter $\zeta_i, \gamma_i, \omega_{0,i}$ und natürlich die Intensität $I_{0,i}$ numerisch variiert. ω_0 ist der Nullpunkt der Energieachse für den jeweiligen Peak. Die Anpassung erfolgte unvoreingenommen, das heißt, es wurde von N Zufallsstartwerten $\{\zeta_i^{(0,n)}, \gamma_i^{(0,n)}, \omega_{0,i}^{(0,n)}, I_{0,i}^{(0,n)}\}$ ($n = 1, \dots, N$) ausgehend die Anpassung mit dem kleinsten χ^2 ausgewählt. Daß das gefundene χ^2 tatsächlich das kleinste ist, kann wegen der fehlenden Konvexität nicht als völlig gesichert gelten, doch befindet sich an der gefundenen Stelle ein Häufungspunkt der $\chi^{2,(n)}$. Die Peaks der Abbildung werden durch folgende Parameter beschrieben:

Nr.	ω_0	I_0	γ	ζ
1	35.96	1052.66	1.97	0.50
2	36.90	614.79	0.45	$5.2 \cdot 10^{-4}$
3	38.10	1016.39	0.39	$8.8 \cdot 10^{-3}$
4	38.81	17.07	0.12	0.052

Tab. 6.1: Die Parameter zu dem Fit in Abbildung 6.5

Mit den in [44] gefundenen Parametern stimmt allein die Spin-Bahn-Aufspaltung von 1.20 eV überein. Die Peaks 1 und 4 beschreiben den Untergrund, der hier entsprechend dem in [59] empfohlenen Verfahren nicht abgezogen wurde. Mit zwei Peaks allein kann kein Fit erzielt werden. Es sei hier noch vermerkt, daß in früheren Veröffentlichungen die Doniach-Sunjic-Profile mit der angenommenen Spektrometerfunktion gefaltet und an die Originalspektren angepaßt wurden. Die Neuerung in dieser Arbeit liegt in der Anpassung der ursprünglichen (d.h. nicht mit einer weiteren Funktion gefalteten) Doniach-Sunjic-Profile an den rekonstruierten Photostrom.

Nach [62] weisen auch die Ta-4f-Rumpfniveaumissionen eine Doniach-Sunjic-Profilform auf. Dem Spektrum in Abbildung 6.2 seien 6 Peaks anzupassen, da die Spin-Bahn-Doublets infolge der CDW in ein weiteres Doublet aufspalten. Nach [44] ist dagegen keine Anpassung von Doniach-Sunjic-Profilen an die Ta-4f-Peaks möglich. Von den in 6.2 an die Spektren der Ta-4f-Niveaux angepaßten sechs Peaks weisen zwei eine vergleichsweise sehr geringe Intensität auf, die kleiner ist als die Intensität des Untergrundes.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das im englischsprachigen Schrifttum als *Bayesian Maximum Entropy Method* (kurz:MaxEnt) bekannte Verfahren für die Anwendung in der Auswertung von Spektren aus der Photoemission und inversen Photoemission verwirklicht und getestet. Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten wurden beschrieben. Es kann nunmehr bei gegebener Spektrometerfunktion der Einfluß des Spektrometers auf die gemessenen Spektren weitgehend beseitigt werden. Dies bedeutet, daß von einem gemessenen Spektrum auf den zugehörigen Photostrom zurückgeschlossen werden kann. Der Rückschluß vom gemessenen Spektrum auf den Photostrom erfolgt dabei auf wahrscheinlichkeitstheoretischem Wege.

Es zeigte sich, daß MaxEnt insbesondere – jedoch nicht ausschließlich – bei Messungen mit vergleichsweise geringer Auflösung, also in der inversen Photoemission und der Spektroskopie im nahen Röntgenbereich (XPS), nutzbringend eingesetzt werden kann.

Der besondere Vorteil der in dieser Arbeit vorgenommenen Umsetzung mit einer Minimierungsroutine nach der Variable-Metrik-Methode liegt in der Fehlermatrix, die diese Routine bereitstellt. Diese Fehlermatrix erlaubt Aussagen über die sogenannten *likelihood errors* des Ergebnisses der Minimierung, also über die Breite der Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Neben der Umsetzung der *Maximum Entropy*-Methode wurden für diese Arbeit Photoemissionsmessungen an den Schichtkristallen HfS₂ und TaS₂ vorgenommen. Die Messungen an HfS₂ dienen dem Studium der elektronischen Struktur eines bisher wenig untersuchten Schichtkristalls. Der Halbleiter HfS₂ ist wegen seiner großen Bandlücke und im Hinblick auf seine mögliche Eignung als Trägersubstanz in der van der Waals-Epitaxie interessant. Der Kristall wurde mit winkelaufgelöster Photoemission und inverser Photoemission längs seiner hochsymmetrischen Richtungen vermessen. Dabei wurde die Photoemission mit Synchrotronstrahlung angeregt, so daß auch je eine Γ A-Serie im EDC- und CIS-Meßmodus gewonnen werden konnten. Im inversen Photoemissionsexperiment wurde ein hochauflösendes Gitterspektrometer eingesetzt. Die Meßergebnisse wurden mit einer Bandstrukturrechnung nach der ELAPW-Methode verglichen. Der Vergleich von Experiment und Theorie erfolgte für die Messungen in k_{\perp} -Richtung mit *Electron Transition*-Plots, für die Messungen in k_{\parallel} -Richtung mit der projizierten theoretischen Bandstruktur. In der Auswertung der Spektren kam die *Maximum Entropy*-Methode zum Einsatz. Die aus den Messungen gewonnenen Aussagen zur elektronischen Struktur von HfS₂ stimmen mit jenen, die sich aus der Rechnung nach der ELAPW-Methode ergeben, gut überein.

Die Rumpfniveauspektroskopie an TaS₂ diente im wesentlichen dazu, Daten zum Test der *Maximum Entropy*-Methode zu liefern. Für tiefenabhängige Messungen, also Messungen mit variabler Anregungsenergie an denselben Rumpfniveaux, wurde gezeigt, daß mit der *Maximum Entropy*-Methode Oberflächen- von Auflösungseffekten unterschieden werden können. Bezüglich der temperaturabhängigen Lage der Emissionen der 4f-Niveaux des Tantal konnten Ergebnisse aus früheren Untersuchungen bestätigt werden. Die in früheren

Veröffentlichungen vermutete Doniach-Sunjjic-Profilform einiger Rumpfniveaumissionen des TaS₂ konnte dagegen nicht bestätigt werden.

Die *Maximum Entropy*-Methode bietet zahlreiche Perspektiven für künftige Erweiterungen. Zu den vordringlichen Zielen für die Zukunft gehört ein besseres Modell für die Spektrometerfunktion. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit einer gegebenenfalls asymmetrischen gaußförmigen Spektrometerfunktion gearbeitet. Diese Annahme mag für das Photoemissionsexperiment brauchbar sein, ist zur Beschreibung der inversen Photoemission jedoch sicherlich unzulänglich [3]. Eine besser modellierte Spektrometerfunktion kann sehr einfach ohne konzeptionelle Änderungen berücksichtigt werden. Für die inverse Photoemission kann man insbesondere die Gittercharakteristik in die Spektrometerfunktion einbeziehen. Bisher werden die Spektren vor der weiteren Verarbeitung noch durch die Gittercharakteristik geteilt und so die je Kanal des Detektors gemessene Intensität gewichtet. Die statistischen Fehler in der Zählrate im inversen Photoemissionsexperiment sind sicherlich energieabhängig. Diesen Sachverhalt könnte man in Zukunft ebenfalls berücksichtigen.

Der Einsatz zur Rekonstruktion von Strukturen in der Nähe der Fermienergie, wo es durch die Fermi-Statistik zu einem erheblichen Informationsverlust kommt, ist nach dem bisherigen Stand der Entwicklung noch nicht in befriedigender Weise möglich, da das Verfahren jenseits der Fermikante durch die fehlende Normerhaltung instabil wird. Aus dieser Instabilität ergibt sich eine Unsicherheit bezüglich der energetischen Lage einer rekonstruierten Struktur. Für Rekonstruktionen in der Nähe der Fermienergie ist mithin noch weitere theoretische Arbeit zu leisten, um das Problem der fehlenden Normerhaltung zu lösen. Beispielsweise könnten die sogenannten *extended maximum likelihood*-Methoden zur Anwendung kommen [16, 37].

Im Bereich jenseits der Fermikante sollten Aussagen ohnehin nicht allein auf die MaxEnt-Rekonstruktion gestützt werden, sondern durch weitere Informationsquellen wie beispielsweise theoretische Bandstrukturrechnungen abgesichert werden. Außerdem könnte man versuchen, Rekonstruktionen in der Nähe der Fermienergie durch einen Einsatz der kombinierten Photoemission und inversen Photoemission CARPIP zu verifizieren. Die experimentelle Schwierigkeit liegt hier in der k_{\perp} -Information, die für die Verifikation der Rekonstruktion sehr genau zur Verfügung stehen müßte. Eine geeignete Substanz für ein solches Experiment ist TiTe₂, das ein in ΓM -Richtung durch die Fermikante dispergierendes Band aufweist.

Der Vergleich theoretisch gewonnener und experimentell ermittelter Aussagen zur elektronischen Bandstruktur bleibt natürlich weiterhin mit erheblichen konzeptionellen Schwierigkeiten verbunden, da auch der rekonstruierte Photostrom nicht unmittelbar und eindeutig Aufschluß über die elektronische Bandstruktur gibt, so daß die Theorie durch das Experiment nicht mit vollkommener Zuverlässigkeit verifiziert oder falsifiziert werden kann. Hier ist noch viel Raum für weitere Forschung.

Anhang

A Kleine analytische Betrachtungen

Die nachfolgenden Betrachtungen dienen dem Zweck, möglichst gute Startwerte für die Minimierung und eine brauchbare Abschätzung für den Regularisierungsparameter α zu erhalten. Zum Abschluß dieser Betrachtungen soll außerdem noch eine axiomatische Begründung des Entropieterms skizzenhaft referiert werden. Die Darstellung folgt [37], [21] und [15, S.19ff].

Zunächst werde der zu minimierende Ausdruck auf χ^2 normiert:

$$Q := \chi^2 - 2\alpha S \quad (\text{A.1})$$

mit

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} \left(\sum_{i=1}^{N_p} (M_{ki} f_i) - g_k \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

und

$$S = \sum_{i=1}^{N_p} \left(m_i - f_i - f_i \ln \frac{f_i}{m_i} \right), \quad (\text{A.3})$$

worin die Meßdaten ebenso wie im Hauptteil dieser Arbeit g_k heißen und die Rekonstruktion an den Stützstellen f_i geschehe. Die Spektrometrix heiße weiterhin \mathbf{M} .

Entwickelt man S um m_i , so erhält man in quadratischer Näherung

$$S_L = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{m_i} (f_i - m_i)^2. \quad (\text{A.4})$$

S_L hat eine zu χ^2 analoge Form im Modellraum. Damit gewinnt man einen Näherungsausdruck für Q :

$$Q_L = \chi^2 + \alpha \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{m_i} (f_i - m_i)^2. \quad (\text{A.5})$$

Mit reskalierten Größen entledigt man sich unnötiger Konstanten

$$\tilde{M}_{ki} = \frac{\sqrt{m_i}}{\sigma_k} M_{ki}, \quad \tilde{g}_k = \frac{g_k}{\sigma_k}, \quad \tilde{m}_i = \sqrt{m_i}, \quad \tilde{f}_i = \frac{f_i}{\sqrt{m_i}}, \quad \text{mithin} \quad \frac{\tilde{f}_i}{\tilde{m}_i} = \frac{f_i}{m_i}.$$

So abgekürzt ist

$$Q_L = \sum_{k=1}^{N_d} \left(\sum_{i=1}^{N_p} (\tilde{M}_{ki} \tilde{f}_i) - \tilde{g}_k \right)^2 + \alpha \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{\tilde{m}_i} (\tilde{f}_i - \tilde{m}_i)^2. \quad (\text{A.6})$$

Die Matrix $\tilde{\mathbf{W}}^{-1}$ der zweiten partiellen Ableitungen von Q_L nach f_i lautet

$$\tilde{W}_{ij}^{-1} = \alpha \delta_{ij} + \sum_{k=1}^{N_d} \tilde{M}_{ki} \tilde{M}_{kj} \quad (\text{A.7})$$

beziehungsweise

$$\tilde{\mathbf{W}}^{-1} = \alpha \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}} \quad (\text{A.8})$$

Durch Nachrechnen überzeugt man sich davon, daß

$$\tilde{\mathbf{f}} = \tilde{\mathbf{W}}(\tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{g}} + \alpha \tilde{\mathbf{m}}), \quad (\text{A.9})$$

also

$$(\alpha \mathbf{1} + \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}}) \tilde{\mathbf{f}} = \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{g}} + \alpha \tilde{\mathbf{m}} \quad (\text{A.10})$$

Gleichung A.6 löst, d.h. $Q_L = 0$, sofern man von konstanter Normierung $\mathbf{g}^2 = \mathbf{f}^2 = \mathbf{m}^2$ ausgeht. $\tilde{\mathbf{M}}$ ist eine $N_d \times N_p$ -Matrix. $\tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}}$ ist deshalb eine $N_p \times N_p$ -Matrix und kann wegen $N_d < N_p$ nicht von vollem Rang sein. $\tilde{\mathbf{W}}$ wird deshalb für $\alpha \rightarrow 0$ singularär. $\tilde{\mathbf{A}} := \tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{M}}^T$ ist dagegen eine $N_d \times N_d$ -Matrix und darf als regulär angenommen werden. Mit dieser Abkürzung gelingt die Inversion von $\tilde{\mathbf{W}}^{-1}$ folgendermaßen:

$$\tilde{\mathbf{W}} = (\alpha + \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}})^{-1} = \frac{1}{\alpha} \left(\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{M}}^T \frac{1}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} \tilde{\mathbf{M}} \right), \quad (\text{A.11})$$

denn

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{W}} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} &= \frac{1}{\alpha} \left(\mathbf{1} - \tilde{\mathbf{M}}^T \frac{1}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} \tilde{\mathbf{M}} \right) (\alpha + \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}}) \\ &= \mathbf{1} - \tilde{\mathbf{M}}^T \frac{1}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} \tilde{\mathbf{M}} - \frac{1}{\alpha} \tilde{\mathbf{M}}^T \frac{1}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} \tilde{\mathbf{M}} + \frac{1}{\alpha} \tilde{\mathbf{M}}^T \tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{1}. \end{aligned}$$

Dies setzt man in Gleichung A.9 ein und erhält

$$\tilde{\mathbf{f}} = \tilde{\mathbf{m}} + \tilde{\mathbf{M}}^T \frac{1}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} (\tilde{\mathbf{g}} - \tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{m}}). \quad (\text{A.12})$$

Da $\tilde{\mathbf{A}}$ als regulär angenommen werden darf, sollte $\tilde{\mathbf{f}}$ für $\alpha = 0$ existieren, das heißt, der Pol in $\tilde{\mathbf{W}}$ sollte in \mathbf{f} nicht vorhanden sein. Die Lösung (A.12) von (A.6) stimmt in den Grenzfällen $\alpha \rightarrow 0$ und $\alpha \rightarrow \infty$ mit der Lösung des nichtlinearen Problems A.1 überein, denn in beiden Grenzfällen verschwindet der Entropieterm sowohl in (A.6) als auch in (A.1) ($\alpha \rightarrow \infty \Rightarrow f_i \rightarrow m_i$).

Der Wert von χ^2 am Minimum des genäherten Ausdrucks Q_L ergibt sich aus der Bedingung $\frac{\partial Q_L}{\partial f_i} = 0$ unter Verwendung des Ausdrucks A.12 im Entropieterm zu

$$\begin{aligned} \chi &= \tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{f}} - \tilde{\mathbf{g}} = \frac{\alpha}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} (\tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{m}} - \tilde{\mathbf{g}}) \Rightarrow \\ \chi^2 &= (\tilde{\mathbf{m}} \tilde{\mathbf{M}}^T - \tilde{\mathbf{g}}) \left(\frac{\alpha}{\alpha + \tilde{\mathbf{A}}} \right)^2 (\tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{m}} - \tilde{\mathbf{g}}). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Keht man zu den indizierten Größen der anfänglichen Skalierung zurück, so hat man

$$\chi^2 = \sum_{k=1, k'=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k \sigma_{k'}} \left(\sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} m_i - g_k \right) \left(\frac{\alpha}{\alpha + \mathbf{A}} \right)_{kk'}^2 \left(\sum_{j=1}^{N_p} M_{k'j} m_j - g_{k'} \right). \quad (\text{A.14})$$

Außerdem kann man \mathbf{W} gemäß Gleichung A.11 und \mathbf{f} gemäß Gleichung A.12 als Startwerte für die Minimierung benutzen:

$$w_{ij}^{(0)} = \frac{m_i}{\alpha} \delta_{ij} - \frac{m_i m_j}{\alpha} \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} \frac{1}{(\alpha + A)_{kk'}} M_{ki} M_{kj} \quad (\text{A.15})$$

$$f_i^{(0)} = m_i \left(1 + \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} M_{ki} \frac{1}{(\alpha + A)_{kk'}} \left(g_k - \sum_{j=1}^{N_p} M_{kj} m_j \right) \right) \quad (\text{A.16})$$

mit

$$(\alpha + A)_{kk'} = \alpha \delta_{kk'} + \frac{1}{\sigma_k \sigma_{k'}} \sum_{i=1}^{N_d} M_{ki} M_{k'i} m_i. \quad (\text{A.17})$$

Anhand des Ergebnisses A.14 läßt sich eine Abschätzung von α nach dem „Misfit-Kriterium“ $\chi^2 = N_d$ vornehmen. Dazu wird von der Erhaltung der Normierung unter der Transformation \mathbf{M} ausgegangen:

$$\sum_k g_k = \sum_{ki} M_{ki} m_i \quad (\text{A.18})$$

Der Ausdruck $\left(\frac{\alpha}{\alpha + \mathbf{A}} \right)_{kk'}$ wird durch eine Diagonalmatrix genähert:

$$\left(\frac{\alpha}{\alpha + \mathbf{A}} \right)_{kk'} \approx \frac{\alpha}{\alpha + \bar{A}} \delta_{kk'}. \quad (\text{A.19})$$

Darin ist \bar{A} der Mittelwert der Matrixelemente von \mathbf{A} . Diese Näherung setzt man in (A.14) ein und gewinnt den Ausdruck

$$\chi^2 = \sum_{k=1, k'=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k \sigma_{k'}} \left(\sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} m_i - g_k \right) \left(\frac{\alpha}{\alpha + \bar{A}} \right)^2 \delta_{kk'} \left(\sum_{j=1}^{N_p} M_{k'j} m_j - g_{k'} \right), \quad (\text{A.20})$$

welchen man unter der Annahme $\alpha \ll \bar{A}$ zu

$$\alpha = \bar{A} \sqrt{\frac{N_d}{\chi^2(\mathbf{m})}} \quad (\text{A.21})$$

mit der Abkürzung

$$\chi^2(\mathbf{m}) = \sum_{k=1}^{N_d} \frac{1}{\sigma_k^2} \left(\sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} m_i - g_k \right)^2 \quad (\text{A.22})$$

umformt.

Es sei an dieser Stelle noch bemerkt, daß anhand von Gleichung A.12 für die singuläre Matrix $\mathbf{M}^T \mathbf{M}$ eine sogenannte Pseudoinverse erklärt werden kann, mit welcher \mathbf{f} aus \mathbf{g} unter Verwendung des Vorurteils \mathbf{m} wie folgt berechnet wird:

$$\mathbf{f} = (1 - \mathbf{V} \mathbf{M}^T (\mathbf{M} \mathbf{V} \mathbf{M}^T)^{-1} \mathbf{M}) \mathbf{m} + \mathbf{V} \mathbf{M}^T (\mathbf{M} \mathbf{V} \mathbf{M}^T)^{-1} \mathbf{g}. \quad (\text{A.23})$$

Darin wird $V_{ij} := m_i \delta_{ij}$ beziehungsweise $V_{ij} := \delta_{ij}$ gesetzt. Ersteres entspricht dem Grenzfalle $\alpha \rightarrow 0$, letzteres $\alpha \rightarrow \infty$. $\mathbf{P} = \mathbf{V}\mathbf{M}^T(\mathbf{M}\mathbf{V}\mathbf{M}^T)^{-1}\mathbf{M}$ ist ein Projektionsoperator: $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$, $\mathbf{P}\mathbf{M} = \mathbf{0}$. Man überzeugt sich jedoch schnell davon, daß die Pseudoinverse eine MaxEnt-Rekonstruktion nicht ersetzen kann. Der Grenzfalle $\alpha \rightarrow 0$ erzeugt lediglich eine erratische Struktur in \mathbf{f} (jedoch keine Pole wie in Abbildung 4.5), der Grenzfalle $\alpha \rightarrow \infty$ reproduziert im wesentlichen das Vorurteil \mathbf{m} .

Nun wird, wie eingangs versprochen, noch auf die Rechtfertigung der Shannon-Entropie in der Form von Gleichung A.3 eingegangen. Die axiomatische Herleitung ist wegen ihrer Anspielungen auf die Quantenstatistik besonders ästhetisch. Ebenso wie in der Quantenstatistik seien Dichteverteilungen $\int f(x)\rho(x)dx$ beziehungsweise $\sum_n f_n\rho_n$ für hermitesches f und ρ observabel. Für die *Prior Probability* wird ganz allgemein

$$P(\mathbf{f}) = \mu(\mathbf{f})e^{-H(\mathbf{f})} \quad (\text{A.24})$$

angesetzt. Man zeigt nun nach einiger Rechnung und Überlegung [15, S.19ff], daß unter diesen Annahmen

$$Spur \left(\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{f} \partial \mathbf{f}} \right)^{-1} \delta(M^T M) \right) \quad (\text{A.25})$$

mit der Fehlermatrix $\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{f} \partial \mathbf{f}} \right)^{-1}$ des Priors und einer infinitesimalen Variation $\delta(M^T M)$ observabel sein muß. Der Rest ist dann einfach. Die Hesse-Matrix $\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{f} \partial \mathbf{f}}$ ist diagonalisierbar. Sei die Hesse-Matrix in den Koordinaten f_i diagonal. Da der obige Ausdruck für beliebige Variationen observabel sein muß, ist die inverse der Hesse-Matrix $\mathbf{C} := \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mathbf{f} \partial \mathbf{f}} \right)^{-1}$ ihrerseits observabel, also linear in \mathbf{f} . Da \mathbf{C} außerdem diagonal ist, kann jedes C_i nur von f_i und nicht von f_j mit $j \neq i$ abhängen. Die allgemeinste Form von \mathbf{C} ist daher

$$C_i = \frac{f_i - z_i}{y_i} \quad (\text{A.26})$$

mit Konstanten y_i und z_i . Dies integriert man zu

$$\frac{\partial H}{\partial f_i} = w_i \ln \left| \frac{f_i - z_i}{m_i - z_i} \right| \quad (\text{A.27})$$

und weiter zu

$$H = K - \sum_i w_i \left(f_i - m_i - (f_i - z_i) \ln \left| \frac{f_i - z_i}{m_i - z_i} \right| \right) \quad (\text{A.28})$$

mit einer Konstanten K , die sogleich zu Null gewählt wird, da noch die Freiheit des μ in Gleichung A.24 zum Reskalieren besteht. Für Daten $f_i \geq 0$ setzt man außerdem die Nullpunktverschiebung $z_i = 0$. Gewichtet man schließlich alle Daten gleich, so kann man $w_i = \alpha \quad \forall i$ setzen und ist bei dem Ausdruck für die Shannon-Entropie gemäß Gleichung A.3 angekommen.

Neben dieser axiomatischen Herleitung existieren noch andere Ansätze für eine Begründung von Gleichung A.3 als Regularisierungsfunktion. Dazu zählt ein informationstheoretischer Ansatz, der in [15, S.10ff] vorgestellt wird. Mit diesem Verweis auf das Schrifttum wollen wir hier schließen.

B Zur Bedienung des Programmes *maxent*

Die Steuerung des Programmes *maxent.out* erfolgt mit der Konfigurationsdatei *maxent.cfg*, die im ASCII-Format zeilenweise sämtliche von *maxent* benötigten Parameter enthalten muß. Die Dateien *maxent.out* und *maxent.cfg* sowie die Datei mit den Meßdaten müssen in demselben Verzeichnis vorliegen. Die Datei mit den Meßdaten muß diese im ASCII-Format mit der maximalen Genauigkeit einer *float*-Variable in C++ enthalten und frei von Kommentarzeilen sein. Je eine Zeile muß einem Meßwertpaar (Energie, Intensität) entsprechen, wobei die Energie mit der Zeilennummer monoton steigen muß. Die Intensitätsspalte muß von der Energiespalte durch mindestens zwei Leerzeichen getrennt sein und darf nicht vor dem zehnten Zeichen einer Zeile beginnen.

Die Konfigurationsdatei *maxent.cfg* hat folgendes Format:

```
#
# Konfigurationsdatei fuer maxent.out
# =====
#
# Zeilen, die mit # beginnen, werden ueberlesen.
# Die Reihenfolge der Zeilen ist entscheidend (Um Code zu sparen!).
# Bitte kein "Space" nach dem Gleichheitszeichen setzen.
# In einem bestimmten Modus ueberfluessige Zeilen muessen
# als "Dummy" stehenbleiben (ebenfalls, um Code zu sparen).
#
Datei fuer Funktionswerte=gaasfit
Datei fuer Fitparameter=gaasparam
Datei fuer Messdaten=gaassnichtnor24.fal
Maximalzahl der Iterationen=1000
# Kopplungsparameter alpha fuer Entropie
alpha=0.0305
# Integer-Konstante fuer Betriebsart des Programmes ( 1=einmalige Suche,
# 2=random walk, 3=random walk mit variabler Peakzahl - die angegebene
# Anzahl ist dann die Maximalzahl, 10=Rekonstruktion.)
Modus=10
# Anzahl der Stuetzstellen fuer die Rekonstruktion:
Kanalzahl=180
# Anzahl der Versuche bei mehrfacher Minimierung (muss auch im Modus 1
# als Dummy stehenbleiben).
Anzahl der Versuche=100
# Anfangswerte fuer Minimierung: Anzahl der vermuteten Peaks
Anzahl der Peaks=1
# Ausschnitt aus dem Spektrum fuer den Fit (Energie in eV):
E_min=-8
```

```

E_max=0
# Fermienergie in eV:
E_f=10
# Temperatur in Kelvin:
T=300
# rechte und linke Flanke des Gauss in der Spektrometerfunktion in eV:
a1=0.23
a2=0.23
# angenommene Messfehler:
Dunkelzaehlrate=1
relativer_Fehler=0.01
# Bildschirmprotokoll:
IPRINT=40
# Anfangsbreite der Peaks
Breite=0.5
# Anfangshoehe fuer jeden Peak
x[0]=100
# Anfangsenergie fuer jeden Peak
x[1]=-1.3

```

Das Ausfüllen dieses „Formulars“ erklärt sich weitgehend von selbst, wobei in obigem Abdruck beispielhaft Werte für die Rekonstruktion des Photostroms zu einem Spektrum eingetragen sind. Die zur Verfügung stehenden Betriebsarten für die Zeile „Modus“ lauten:

Modus	Typ	Bedeutung
1	Fitmodus	Fit von Gaußpeaks mit den vorgegebenen Startwerten.
2	Fitmodus	Fit von Gaußpeaks mit Zufallsstartwerten.
3	Fitmodus	Fit von Gaußpeaks mit Zufallsstartwerten und varibaler Peakzahl.
4	Fitmodus	Fit von Doniach-Sunjic-Profilen mit Zufallsstartwerten.
10	Rekonstruktionsmodus	Rekonstruktion des Photostroms aus den Meßdaten.

Am Ende der Konfigurationsdatei müssen ebensoviele Startwerte für die Intensität und Energie stehen, wie Peaks in der Zeile „Anzahl der Peaks“ vorgegeben sind, und zwar zuerst sämtliche Intensitätsstartwerte und dann sämtliche Energiestartwerte untereinander. In den Modi mit Zufallsstartwerten werden diese Startwerte zur Gewichtung des Zufalls benutzt, im Rekonstruktionsmodus wird aus den Startwerten das Vorurteil mit Gaußprofilen aufgebaut. Das Vorurteil wird automatisch mit einem konstanten Untergrund versehen und richtig skaliert, es kommt also hier nur auf die Lage und die relative Höhe der Peaks an. Der Parameter „Breite“ initialisiert alle σ_i gemäß Gleichung 4.11. Die Variable „IPRINT“ steuert den Umfang des Bildschirmprotokolls. Für $IPRINT > 0$ wird der Status der Minimierung alle IPRINT Schritte ausgegeben. Die Parameter a_1 und a_2 in der Konfigurationsdatei entsprechen den Parametern a_1 und a_2 in Gleichung 4.19. Mit

der Kanalzahl (Anzahl der Stützstellen für die Rekonstruktion) wird N_p initialisiert. Die Anzahl der Versuche ist die Anzahl der Startparametersätze für Fitmodi mit zufälliger Wahl der Startwerte. Die Maximalzahl der Iterationen sollte $\gg N_p$ gewählt werden.

Der Aufruf des Programmes erfolgt nach Bereitstellung der Konfigurationsdatei und der Meßdaten einfach mit dem Befehl *maxent.out*. Es empfiehlt sich eventuell, den Prozeß im Hintergrund ablaufen zu lassen: *nohup maxent.out > protokoll &*

Die gesamte Bildschirmausgabe wird dann in die Datei *protokoll* umgeleitet.

Nach Programmende befinden sich die gewonnenen Ergebnisse in verschiedenen Dateien, die je nach Betriebsart eine unterschiedliche Bedeutung haben:

Dateiname	Modus	Bedeutung
< Funktionswerte >	alle	Enthält die an das Spektrum angepaßte Kurve im GNUPLOT-Format. (Im Fitmodus ist dies die Summe der angepaßten Peaks, im Rekonstruktionsmodus die Spektrometerantwort auf den rekonstruierten Photostrom.)
< Fitparameter >	alle	Enthält bei Fitmodi die Daten der angepaßten Peaks (Intensität, Lage, Halbwertsbreite,...), im Rekonstruktionsmodus den rekonstruierten Photostrom im GNUPLOT-Format mit den Wurzeln aus den Diagonalelementen der Fehlermatrix am Ende der Minimierung in der dritten Spalte. Man beachte, daß im Rekonstruktionsmodus das Intervall, dem die χ^2 -Restriktion auferlegt ist, gegenüber $ E_{max} - E_{min} $ an den Rändern um je etwa eine Halbwertsbreite verkürzt ist.
default	10	Das Vorurteil der Rekonstruktion, also die m_i im GNUPLOT-Format.
start	10	Die errechneten Startwerte der Rekonstruktion im GNUPLOT-Format.
antwort	10	Die Spektrometerantwort auf die Startwerte der Rekonstruktion im GNUPLOT-Format.
fehler	10	Die Mittelwerte $\sqrt{W_{i,i+\nu}}$ der Wurzeln der Haupt- und aller Nebendiagonalelemente der Fehlermatrix. Die Fehler sind nur aussagekräftig, wenn die Konvergenztests der Minimierung gemäß Gleichung 4.31 und 4.32 erfolgreich waren. Dies bedeutet, daß der Fehlercode von <i>minim</i> , der im Bildschirmprotokoll zu finden ist, Null sein muß.

Zusätzlich liefert das Programm je nach Betriebsart weitere Informationen als Bildschirmausgabe. Dazu zählt in jedem Falle ein Protokoll der Initialisierung mit den Einstellungen in der Datei *maxent.cfg*, der Festlegung des dynamischen Speichers, des Einlesens der Meßdaten und des Programmstatus am Programmende. Im Rekonstruktionsmodus wird zudem der Renormierungsfaktor für α gemäß Gleichung 4.29 sowie ein Vorschlag für α gemäß Gleichung 4.26 ausgegeben. Außerdem erscheint dann der mit N_p multiplizierte Mittelwert der Spektrometermatrixelemente unter der Bezeichnung I_0 vor der Reskalierung dieser Matrix.

Für die Konvertierung der Daten aus anderen Formaten und das Bereitstellen der Konfigurationsdatei empfiehlt es sich, ein gesondertes Programm mit komfortabler Benutzeroberfläche zu schreiben.

Zur Dauer des Programmablaufs können wegen der Vielfalt der Betriebsarten und der Rechengeschwindigkeiten keine allgemeinen Angaben gemacht werden. Im Rekonstruktionsmodus wird der weitaus größte Teil der Rechenzeit zur Verbesserung der Fehlermatrix verwandt, bis die Bedingungen 4.31 und 4.32 erfüllt sind, während sich die eigentliche Rekonstruktion kaum mehr ändert. Bricht das Programm mit fehlender Konvergenz ab, ist die Rekonstruktion dennoch in aller Regel aussagekräftig.

C Die Struktur des Programmes *maxent*

Der Quelltext von *maxent* ist für die Implementation unter dem Betriebssystem UNIX vorgesehen. Er besteht aus fünf Modulen in drei verschiedenen Programmiersprachen, nämlich

Name des Moduls	Sprache	Bedeutung in Stichworten
maxent.c	C++	Hauptprogramm: globale Variable, Reservierung des dynamischen Speichers für die globalen Felder, Aufruf von <i>minim</i> . Enthält alle Funktionen, die von <i>minim</i> (siehe unten) aufgerufen werden.
funktionen.c	C++	Sammlung von Unterprogrammen: Dateiverwaltung, Initialisierung von Variablen, insbesondere Einlesen der Konfigurationsdatei <i>maxent.cfg</i> und der Meßdaten, Ausgeben der Ergebnisse
fitfunctions.c	C++	Sammlung von Unterprogrammen: Spektrometerfunktion für Rekonstruktionsmodi, anzupassende Profile für Fitmodi, partielle Ableitungen nach den <i>minim</i> -Parametern.
xran.c	C	Zufallsgenerator: generiert eine Pseudozufallszahl zwischen 0 und 1 (Funktion <i>double xran_(void)</i>), muß mit <i>void initra_(void)</i> initialisiert werden.
minim.f	FORTRAN 77	Unterprogramm: universeller Minimierungsalgorithmus nach der Variable- Metrik-Methode, wird von <i>maxent.c</i> aufgerufen und ruft darin seinerseits Funktionen auf. Das Programm <i>minim</i> ist ausführlich in [23] erläutert und wird hier mit geringen Modifikationen eingesetzt.

Darüber hinaus gibt es eine Header-Datei *header.h*, die von den *C++*-Modulen benötigt wird und alle *#include*- und *#define*-Zeilen enthält. Hier werden insbesondere die Obergrenzen für die dynamischen Speicherdimensionen festgelegt. Das Programm kann so an die Größe der benutzten Plattform angepaßt werden.

Der Zusammenbau der Module erfolgt mit folgendem *Makefile*:

```
#Maxent Makefile creates maxent.out

# Link
maxent.out: minimneu.o maxent.o xran.o funktionen.o fitfunctions.o;
    f77 -g -xcg92 -o maxent.out
    minimneu.o maxent.o xran.o funktionen.o fitfunctions.o

# C++ Modules
maxent.o: maxent.c funktionen.c fitfunctions.c;
    CC -g -c -cg92 maxent.c funktionen.c fitfunctions.c
    -lm -I<Pfad zur Datei header.h>
```

```
# Module generating random numbers written in C
xran.o: xran.c; cc -g -c -cg92 xran.c -lm
```

```
# Variable Metric Minimization Subroutine written in Fortran
minimneu.o: minimneu.f; f77 -g -c -xcg92 minimneu.f
```

Dabei sind die eingerückten Zeilen mit der jeweils darüber stehenden zu einer Zeile zusammenzufassen.

Für künftige Erweiterungen des Programmes *maxent* stehen die Modi 5 bis 9 sowie ≥ 11 zur Verfügung. Dabei sind die Werte ≤ 9 für Fitmodi und die Werte ≥ 10 für Rekonstruktionsmodi vorgesehen. Erweiterungen des Programmes erfordern Änderungen in folgenden Routinen:

neuer Modus	Änderung erforderlich von	im Modul
Fit	Daten_einlesen: Setzen der richtigen Skalenparameter für <i>minim</i>	funktionen.c
	Daten_ausgeben: Ausgabe der richtigen Profilform	funktionen.c
	Startwert: Vorgabe sinnvoller Zufallstartwerte	funktionen.c
	Grenzen: Festlegung der Grenzen für sinnvolle Startwerte	funktionen.c
	fit: Evaluation der anzupassenden Funktion	fitfunctions.c
Rekonstruktion	derivative: Evaluation der Ableitungen der anzupassenden Funktion	fitfunctions.c
	apparatus_function: angenommene Spektrometerfunktion	fitfunctions.c
	init_Spektrometerfkt: Aufbau der Spektrometermatrix aus der angenommenen Spetrometerfunktion	fitfunctions.c
	fit: Evaluation der Spektrometerantwort	fitfunctions.c
	derivative: Evaluation der Ableitungen der Spektrometerantwort	fitfunctions.c

Literatur

- [1] Wertheim, G.K.: *Deconvolution and smoothing applications in ESCA*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 6, 239–251 (1975).
- [2] Jaynes, E.T.: *Clearing up mysteries – the original goal*. In: Skilling, J. (Herausgeber): *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Kluwer Dordrecht (1989).
- [3] Boehme, M.: *Winkelaufgelöste Inverse Photoemission an der Ge(111) – c(2 × 8)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Kiel (1993).
- [4] Gawlik, K.-U.: *Untersuchung der elektronischen Struktur von II-VI-Verbindungshalbleitern mit direkter und inverser Photoemission*. Dissertation, Kiel (1996).
- [5] Kipp, L.: *New developments in direct and inverse photoemission techniques and electronic structure of Ge(001)2 × 1 and Si(001)2 × 1 surfaces*. Dissertation, Kiel (1992).
- [6] Huß, A.: *Winkelaufgelöste inverse Photoemission am Hochtemperatur-Supraleiter Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ und am Buckminsterfullerit*. Dissertation, Kiel (1995).
- [7] Smith, N.V.: *Inverse Photoemission*. Rep.Prog.Phys. 51, 1227–1294 (1988).
- [8] Himpsel, F.J.: *Inverse photoemission from semiconductors*. Surface Science Reports 12, 1–48 (1990).
- [9] Wichert, J.: *Aufbau und Inbetriebnahme eines winkelauflösenden Photoelektronenspektrometers hoher Auflösung*. Diplomarbeit, Kiel (1995).
- [10] Böker, T.: *Optimierung und Inbetriebnahme des Photoemissions-Experimentes WESPHOA-III*. Diplomarbeit, Kiel (1995).
- [11] *HASYLAB Jahresbericht* (1995).
- [12] Kipp, L., M. Boehme, H. Carstensen, R. Claessen und M. Skibowski: *Compact grating spectrometer for inverse photoemission spectroscopy*. in press (1996).
- [13] Nebendahl, C.: *Temperaturabhängige Untersuchungen zur elektronischen Struktur des Hochtemperatursupraleiters Bi₂Sr₂CaCu₃O_{8+δ} mit winkelaufgelöster direkter und inverser Photoemissionsspektroskopie*. Diplomarbeit, Kiel (1996).
- [14] Skibowski, M. und L. Kipp: *Inverse Combined with Direct Photoemission: Momentum Resolved Electronic Structure of 2D Systems*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 68, 77–96 (1994).
- [15] Buck, B. und V.A. Macaulay: *Maximum Entropy in Action, A Collection of Expository Essays*. Clarendon Press, Oxford (1991).

- [16] Orear, J.: *Notes on Statistics for Physicists*. University of California, Radiation Laboratory, Berkeley, California (1958).
- [17] MacKay, D.J.C.: *Bayesian Interpolation*. preprint, Darwin College, Cambridge, U.K. (approximately 1991).
- [18] *Meyers Enzyklopädisches Lexikon in 25 Bänden*. Bibliographisches Institut, Mannheim/Wien/Zürich 1971 (Band 1) bis 1979 (Band 25).
- [19] Skilling, J.: *Classic Maximum Entropy*. In: Skilling, J. (Herausgeber): *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Kluwer Dordrecht (1989).
- [20] Gull, S.F.: *Developments in Maximum Entropy Data Analysis*. In: Skilling, J. (Herausgeber): *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Kluwer Dordrecht (1989).
- [21] Linden, W. von der: *Maximum-entropy data analysis*. Appl. Phys. A 60, 155–165 (1995).
- [22] Macaulay, V.A. und B. Buck: *The determination of nuclear charge distributions using a Bayesian maximum entropy method*. Nuclear Physics A 591, 85–103 (1995).
- [23] Lovelace, C. und F. Wagner: *Minim – A Variable Metric Minimization Subroutine*. Kiel Oktober (1995).
- [24] Dallmeyer, A.: *Untersuchung der elektronischen Struktur von reinem und Kalium-dotiertem C₆₀ mit verschiedenen Photoemissionstechniken*. Diplomarbeit, Kiel (1996).
- [25] Sherwood, P.M.A.: *Data Analysis in XPS and AES*. In: Briggs, D. und M.P. Seah (Herausgeber): *Practical Surface Analysis Vol.1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester (1990).
- [26] Holdmann, T.: *Entwicklung numerischer Auswerteverfahren für Photoemission und inverse Photoemission*. Diplomarbeit, Kiel (1989).
- [27] Schnurpfeil, R.: *Molekularstrahlepitaktische Herstellung sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur ternärer III/As- und dotierter GaAs(001)-Halbleiteroberflächen*. Dissertation, Kiel (1995).
- [28] Sivia, D.S., W.A. Hamilton und G.S. Smith: *Analysis of neutron reflexivity data: maximum entropy, Bayesian spectral analysis and speckle holography*. Physica B North-Holland 173, 121–138 (1991).
- [29] Press, W.H., S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery: *Numerical Recipes in C, The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, Zweite Auflage (1992).

- [30] Skilling, J. und R.K. Bryan: *Maximum entropy image reconstruction: general algorithm*. Mon. Not. R. astr. Soc. 211, 111–124 (1984).
- [31] Cornwell, T.J. und K.F. Evans: *A simple maximum entropy deconvolution algorithm*. Astron. Astrophys. 143, 77–83 (1985).
- [32] Böhmig, S.D., M. Schmid und H. Störi: *Enhancement of STM images and estimation of atomic positions based on maximum entropy deconvolution*. Surface Science 313, 6–16 (1994).
- [33] Charter, M. (MaxEnt Data Consultants Ltd., England): private Mitteilung.
- [34] Strasser, T.: *Berechnung von Photoemissionsspektren für reine und schwefelbedeckte GaAs(001)-Oberflächen*. Diplomarbeit, Kiel (1995).
- [35] Joos und Richter: *Höhere Mathematik für den Praktiker*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (1985).
- [36] Weese, J.: *A regularisation method for nonlinear ill-posed problems*. Computer Physics Communications 77, 429–440 (1993).
- [37] Wagner, F. private Mitteilung.
- [38] Zheludev, A., R.J. Papoular, E. Ressouche und J. Schweizer: *A Non-Uniform Reference Model for Maximum-Entropy Density Reconstructions from Diffraction Data*. Acta. Cryst. A 51, 450–455 (1995).
- [39] Kosmol, P.: *Optimierung und Approximation*. W. de Gruyter (1990).
- [40] Bullet, D.W.: *Electronic band structure and bonding in transition metal layered dichalcogenides by atomic orbital methods*. J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 4501–4514 (1978).
- [41] Jakovidis, G., J.D. Ridley, J. Liesegang und R.C.G. Leckey: *Angle Resolved Photoemission from 1T-HfS₂*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 42, 275–279 (1987). rapid communication.
- [42] Buslaps, T.: *Bestimmung der Valenzbandstruktur von 1T – HfS₂ und Messungen an den Adsorbatsystemen 1T – HfS₂/H₂O und 1T – TiSe₂/NH₃, CO mit Hilfe winkelaufgelöster Photoemission*. Diplomarbeit, Kiel (1986).
- [43] Drube, W.: *Experimentelle Bestimmung von Valenzbändern mit winkelaufgelöster Photoemission angewandt auf die Schichtkristalle HfS₂, NbS₂ und Cu_{0,5}NbS₂*. Diplomarbeit, Kiel (1981).
- [44] Wertheim, G.K., F.J. DiSalvo und S. Chiang: *Charge-density waves and many-body effects in x-ray photoelectron spectroscopy of layer-structure dichalcogenides*. Physical Review B 13, 5476–5483 (1976).

- [45] Weast, R.C. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1970).
- [46] Traving, M.: *Photoemission, Inverse Photoemission und Raster-Tunnel-Mikroskopie an der WSe_2 -Oberfläche*. Diplomarbeit, Kiel (1995).
- [47] Liang, W.Y.: *Electronic Properties of Transition Metal Dichalcogenides and their Intercalation Complexes*. In: Dresselhaus, M.S. (Herausgeber): *Intercalation in Layered Materials*. NATO ASI, 148, NATO, Plenum Press, New York (1986).
- [48] Starrost, F., E.E. Krasovskii und W. Schattke: *ELAPW an HfS_2* . bisher unveröffentlichte Rechnung (1996).
- [49] Krasovskii, E.E. und W. Schattke: *The Extended-LAPW-based $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ method for complex band structure calculations*. Solid State Communications 93, No.9, 775–779 (1995).
- [50] Ashcroft, N.W. und N.D. Mermin (Herausgeber): *Solid State Physics*. Saunders Company, Philadelphia (1976).
- [51] Muilenberg, G.E. (Herausgeber): *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Co., Eden Prairie, Minnesota (1979).
- [52] Roubi, L. und C. Carlone: *Temperature and pressure dependence of the optical gaps in $Hf_{1-x}Zr_xS_2$* . Can.J.Phys. 66, 633–637 (1988).
- [53] Bucher, E.: *Photovoltaic properties of solid state junctions of layered semiconductors*. In: Aruchamy, A. (Herausgeber): *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*. Kluwer Academic Publishers (1992).
- [54] Adlung, R.: *private Mitteilung*.
- [55] Cumpson, P.J.: *Angle-resolved XPS and AES: depth-resolution limits and a general comparison of properties of depth-profile reconstruction methods*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 73, 25–52 (1995).
- [56] Pollak, R.A., D.E. Eastman, F.J. Himpsel, P. Heimann und B.Reihl: *$1T - TaS_2$ charge-density wave metal-insulator transition and Fermi-surface modification observed by photoemission*. Physical Review B 24, Number 12, 7435–7438 (1981). rapid communication.
- [57] Kampfenger, D.: *Inverse Photoemission und Rastertunnelmikroskopie am Mischkristallsystem $Ti_xTa_{1-x}S_2$* . Diplomarbeit, Kiel (1995).
- [58] Doniach, S. und M. Sunjic: *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of Physics C 3, 285–291 (1970).

-
- [59] Wertheim, G.K. und P.H. Citrin: *Fermi Surface Excitations in X-Ray Photoemission Line Shapes from Metals*. In: M.Cardona und L.Ley (Herausgeber): *Photoemission in Solids I*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- [60] Dardel, B., M. Grioni, D. Malterre, P. Weibel und Y. Bear: *Spectroscopic signatures of phase transitions in a charge-density-wave system: 1T-TaS₂*. Physical Review B 46, Number 12, 7407–7412 (1992).
- [61] Rutz, H.-J.: *Elektrische Leitfähigkeitsmessungen, Elektronenbeugung, Photoemission und inverse Photoemission an ternären Einkristallen Ti_xTa_{1-x}S₂*. Diplomarbeit, Kiel (1991).
- [62] Hughes, H.P. und J.A. Scarfe: *Site specific photohole screening in a charge density wave*. Physical Review Letters 74, Number 15, 3069–3072 (1995).
- [63] Steenstrup, S. und S.W. Wilkins: *Maximum-Entropy-Based Approaches to X-ray Structure Determination and Data Processing*. In: Skilling, J. (Herausgeber): *Maximum Entropy and Bayesian Methods*. Kluwer Dordrecht (1989).

Abkürzungsverzeichnis

ARPES	A nge- R esolved P hotoemission S pectroscopy
ARIPES	A nge- R esolved I nverse P hotoemission S pectroscopy
BW	B ypass W iggler
CARPIP	C ombined A nge- R esolved P hotoemission and I nverse P hotoemission Spectroscopy
CIS	C onstant I nitial E nergy S pectroscopy
DESY	D eutsches E lektronen S Ynchrotron
DOS	D ensity O f S tates
E_i	Initial state energy
E_f	Final state energy
E_F	Fermi energy
E_{kin}	kinitische Energie
E_{vac}	Energie eines freien Elektrons im Vakuum
EDC	E nergy D istribution C urve
ELAPW	E xtended L inear A ugmented P lane W ave
EPM	E mpirical- P seudopotential M ethod
ETBM	E mpirical T ight- B inding M ethod
ET-Plot	E lectron T ransition- P lot
FWHM	F ull W idth at H alf M aximum
GEA	G oniometer E nergie A nalysator
HASYLAB	H amburger S ynchrotronstrahlungslabor
HONORMI	H ochauflösend 3m- N ormal I ncidence
LBM	L eitungs B and M inimum
LDA	L ocal D ensity A pproximation
LEED	L ow- E nergy E lectron D iffraction
MaxEnt	M aximum E ntropie – Methode
MBE	M olecular B eam E pitaxy
MEM	M aximum E ntropy M ethod
PES	P hotoelectron S pectroscopy

PB	P rojizierte V olumen B andstruktur
RLMTO	R elativistic L inear M uffin T in O rbital
SDA	S pherical D eflection A nalysen
SP	S truktur P lot
STM	S canning T unnel M icroscope
VBM	V alenz B and M aximum
UHV	U ltrahoch v acuum
UPS	U ltraviolett P hotoelectron S pectroscopy
VUV	V akuum- U ltraviolettstrahlung
WESPHOA	W inkelelektronens p ektrometer H oher A uflösung
XPS	X -Ray P hotoelectron S pectroscopy

Symbolverzeichnis

A	$N_d \times N_d$ -Matrix mit Elementen $A_{kk'} = \frac{1}{\sigma_k \sigma_{k'}} \sum_{i=1}^{N_p} M_{ki} M_{k'i}$
α	Regularisierungsparameter in Gleichung 3.11
a_1, a_2	Parameter in Gleichung 4.19
E, \dots	siehe Abkürzungsverzeichnis
f_i	Stützstellen der rekonstruierten Funktion, Elemente des Vektors \vec{f}
\vec{f}^*	Minimallösung von $Q(\vec{f})$
g_k, g_k^{exp}	Meßdaten, zugehörige Vektoren \vec{g} bzw. \vec{g}^{exp}
g_k^{theo}	theoretische Spektrometerantwort auf die f_i : $g_k^{theo} = \sum_{i=0}^{N_p-1} M_{ki} f_i$
i, j	Indizes $i, j \in \{0, \dots, N_p\}$, bzw. beim Gaußfit $i \in \{1, \dots, N_G\}$, bzw. im Abschnitt 4.1 noch ganz beliebige Indizes
I	Intensität. Die spektrale Intensität $I(\omega)$ wird in N_d diskreten Kanälen gemessen.
k, k', l	Indizes $k, k', l \in \{0, \dots, N_d\}$
\mathcal{M}	eine beliebige Matrix
$M(\omega, \omega')$	Spektrometerfunktion (Gleichung 4.20)
M	Spektrometermatrix, eine $N_d \times N_p$ -Matrix
M_{ki}	Elemente der Spektrometermatrix
n	je nach Kontext Iterationsindex oder Index $n \in \{0, \dots, N\}$
N	Anzahl der Stützstellen im Beispiel des Kapitels 3, äquivalent N_p
N_d	Anzahl der Datenpunkte
N_G	Anzahl von Gaußprofilen in einem Gaußfit
N_p	Anzahl der Punkte für die Rekonstruktion: $N_p \gg N_d$
m_i	Stützstellen des Vorurteils in Gleichung 3.8
ω	Energie (\hbar wird fortgelassen.)
P	Wahrscheinlichkeit
Q	eine zu minimierende Funktion
S	Shannon-Jaynes-Entropie Gleichung 3.8
σ_k	Meßfehler (im Abschnitt 4.2: σ_i Parameter einer Gaußfunktion)

W	Fehlermatrix
W_{ij}	Elemente der Fehlermatrix
χ^2	quadratische Abweichung
x, x_i, y_i	sind vom Kontext abhängig.

Danksagungen

Ich danke

- Herrn Prof.Dr. M. Skibowski für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe mitzuarbeiten, für die Überlassung des interessanten Themas und für den Freiraum, den er mir bei der Gestaltung ließ, sowie für zahlreiche Diskussionen;
- Herrn Prof.Dr. F. Wagner für die Überlassung des *FORTRAN*-Quelltextes seiner universellen Variable-Metrik-Routine *MINIM* samt einer detaillierten Anleitung [23], für seine Hilfestellung bei der Benutzung des Programmes sowie seine zahlreichen Vorschläge und Anregungen zur Umsetzung der Maximum-Entropy-Methode, für seine Diskussionsfreude und sein Interesse, das sich in mehreren Besuchen hier im Institut für Experimentalphysik manifestierte;
- Herrn Dr. L. Kipp für den Vorschlag des Diplomarbeitsthemas und seine das Thema begleitenden Vorschläge und Anregungen;
- den Herren Dipl.Phys. M. Boehme und M. Traving für die Betreuung und Begleitung dieser Diplomarbeit, für ihre Hilfsbereitschaft und Geduld, für ihre zahlreichen Vorschläge und Anregungen, sowie natürlich für die Einweisung in die Experimente in Hamburg und Kiel;
- Herrn Dipl.Phys. R. Schwedhelm für die Hilfestellung in allen Fragen der Bedienung der Programme zur Auswertung, Konversion und Darstellung von Meßdaten, für seine Hilfe und Anleitung im Labor;
- Herrn Dipl.Phys. D. Kampfenger für die Hilfe in allen die DOS- und UNIX-Rechner und insbesondere em \TeX betreffenden Fragen;
- den Herren Dipl.Phys. J. Brüggemann und J. Wichert sowie meinem Kommilitonen S. Petersen für die Hilfe bei der Durchführung der Experimente am HASYLAB;
- meinen Kommilitonen R. Adelung und O. Pfennigstorf für ihr Interesse, ihre Vorschläge und ihre Hilfe im Labor;
- R. Adelung für zahlreiche lustige Diskussionen, die das Leben im allgemeinen betrafen;
- meinen Kommilitonen B. Bley, C. Halm, S. Woedtke, S. Hübner und K. Roßnagel für die Hilfe im Labor;
- Frau Dipl.Phys. K. Gohrt für einen Test meines Fit-Algorithmus und Verbesserungsvorschläge;
- den Herren Dipl.Phys. F. Starrost und T. Strasser aus der Arbeitsgruppe von Prof.Dr. W. Schattke für ihre Rechnungen zu *HfS₂* und *GaAs*;
- Herrn Dipl.Phys. M. Schlüter für sein Interesse an MaxEnt und seinen Vorschlag, *MINIM* zu verwenden;
- Herrn Dr. S. Bornholdt für eine Diskussion über die MaxEnt-Methode;
- den Herren Doktoren R. Schnurpfeil, A. Huß, S. Harm und K.-U. Gawlik für ihren Rat;
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Skibowski für das fröhliche Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft sowie für diverse gesellige Veranstaltungen;
- Herrn W. Jöhnk und seinen Mitarbeitern in der zentralen Werkstatt, deren Produkte ich nutzte;
- den Herren M. Stiller und W. Krüger für technische und praktische Hilfe;
- Frau Seeger für das fröhliche Sekretariat;
- meinen Eltern für die Ermöglichung meines Studiums.