

Laser-angeregte Photoemissions- Elektronenmikroskopie an oxidischen Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Anke Höfer

geboren am 14.01.1984



am Institut für Physik
der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Wolf Widdra
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
2. Prof. Dr. Kathrin Dörr
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
3. Prof. Dr. Michael Horn-von Hoegen
Universität Duisburg-Essen

Eröffnung des Verfahrens: 17. April 2012

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18. Juli 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1.	Ein-Photon-Photoemission	5
2.2.	Funktionsweise des PEEM	9
2.3.	Das Ferroelektrikum BaTiO ₃	11
2.4.	Das Multiferroikum BiFeO ₃	16
2.5.	Das organische Molekül α -Sexithiophen	19
3	Experimentelles	23
3.1.	Beschreibung der UHV-Apparatur	23
3.1.1	Präparationskammer	23
3.1.2	Analysekammer	24
3.2.	Charakterisierung des PEEM	25
3.2.1	FOV-Kalibrierung	28
3.2.2	Auflösungsvermögen	30
3.3.	Femtosekunden-Lasersystem	31
3.4.	Probenpräparation	35
3.4.1	BaTiO ₃ (001)	35
3.4.2	BiFeO ₃ (001)	36
3.4.3	Sexithiophen/Ag(001)	37
4	Ferroelektrische Domänen von BaTiO₃(001)	39
4.1.	Einleitung	39
4.2.	Modell des Kontrasts	41
4.3.	Abbildung mittels Laser-PEEM	44
4.3.1	Photonenenergieabhängigkeit des Domänenkontrasts	51
4.3.2	Polarisationsabhängigkeit des Domänenkontrasts	58
4.4.	Oberflächendomänen oberhalb T _C	60
4.5.	Ausblick: zeitaufgelöste Schaltexperimente	70
5	Multiferroische Domänen von BiFeO₃	73
5.1.	Einleitung	73
5.2.	Abbildung mittels Laser-PEEM	75
5.2.1	Linearer Dichroismus	77
5.2.2	Zirkularer Dichroismus	84
5.3.	Ausblick	85
6	Laser-induzierte Veränderungen von Sexithiophen/Ag(001)	89
6.1.	Einleitung	89

6.2.	Untersuchung ultradünner 6T-Filme im Laser-PEEM	90
6.3.	Temperatur- und strahlungsinduzierte Reaktionen	103
6.4.	Zusammenfassung	107
6.5.	Ausblick	107
7	Zeitaufgelöste Mikroskopie an Ag(001)	109
7.1.	Einleitung	109
7.2.	Erster Bildpotentialzustand von Ag(001)	110
7.3.	Vergleich mit winkelaufgelöster 2PPE	114
7.4.	Zeitliche und räumliche Auflösung im <i>tr</i> -PEEM	119
7.5.	Ausblick	122
8	Zusammenfassung	125
A	Anhang	I
A.1.	Ausrichtung der Probenaufnahme im PEEM	I
A.2.	FOV-Kalibrierung	I
A.3.	PEEM an einem dünnen BiFeO ₃ -Film	III
A.4.	Zur Aussagekraft der Asymmetrie	IV
A.5.	Abschätzung der Probenerwärmung durch Laserstrahlung	VI
	Literaturverzeichnis	IX
	Abkürzungsverzeichnis	XXIX

1 Einleitung

Der lichtelektrische Effekt wurde erstmals 1887 in Experimenten von Hertz beobachtet [1] und im gleichen Jahr weiterführend von Hallwachs untersucht [2]. Erst nach der Entdeckung des Elektrons, zu der Thompson wesentlich beitrug [3], gelang es Lenard den Photoeffekt näher zu charakterisieren [4,5]. Die Erklärung der experimentellen Befunde erfolgte 1905 durch Einstein unter der Annahme der Teilcheneigenschaften von Licht [6]. Er legte damit den Grundstein der Quantenphysik und erhielt unter anderem dafür 1921 den Nobelpreis für Physik.

Der lichtelektrische Effekt ist die wesentliche Grundlage für moderne Photoemissionsexperimente. Durch die energieaufgelöste Messung der emittierten Elektronen erlaubt die Photoelektronenspektroskopie den Zugang zur elektronischen Struktur von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen [7]. Im Gegensatz dazu wird bei der Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) die Probe großflächig mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet und die emittierte Elektronenverteilung orts aufgelöst detektiert. Wählt man die Photonenenergie nur wenig größer als die Austrittsarbeit der Probe, werden schwelennahe Elektronen angeregt und man ist besonders empfindlich auf Unterschiede in der Austrittsarbeit. Erste einfache PEEM-Experimente mit Schwellenphotoemission wurden bereits in den 1930er Jahren technisch umgesetzt [8,9]. Die Neuheit dieser Elektronenmikroskope war, dass die Probe Teil des optischen Systems ist und Teilchen aussendet, die dann zur Bildgebung genutzt werden. In der Anfangszeit wurde PEEM ausschließlich in den Materialwissenschaften eingesetzt bis Fortschritte in der Vakuum-Technologie auch die Untersuchung von Oberflächen erlaubten. Bethge und Klaua verwendeten 1983 an der Akademie der Wissenschaften in Halle erstmals ein PEEM an einer Ultrahochvakuum-(UHV)-Apparatur [10]. Unter UHV-Bedingungen ist es möglich, Oberflächen und darauf ablaufende Prozesse, wie beispielsweise chemische Reaktionen, zu untersuchen. Auf Grund der geringen Konzentration an Restgasatomen können störende Einflüsse durch ebensolche Fremdatome ausgeschlossen werden. Dies ist insbesondere für Photoemissionsexperimente von großer Wichtigkeit, da die Informationstiefe bei Anregung mit UV-Strahlung nur wenige Nanometer beträgt. Ein besonders prominentes PEEM-Experiment ist die Beobachtung der Dynamik der heterogenen Katalyse an Oberflächen unter UHV-Bedingungen. Dieses Verfahren nutzte Gerhard Ertl unter anderem für seine Untersuchungen zur Oxidation von CO, die in der Abgasreinigung technisch relevant ist. Dafür wurde er 2007 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt und präsentierte in seinem Nobelvortrag diese Messungen der Weltöffentlichkeit [11]. Die Untersuchung derartiger dynamischer Prozesse ist im PEEM möglich, da die elektronenoptische Abbildung der Oberfläche simultan erfolgt, d.h. ohne Abrastern der Messposition. Die erfassten vergleichsweise großen Probenausschnitte (bis zu 1000 μm) erlauben die Beobachtung langreichweitiger Effekte.

In Abhängigkeit von der Anregungsquelle erhält man im PEEM Zugang zu unter-

schiedlichen Informationen. Bei Anregung durch Röntgenstrahlen einer Synchrotronstrahlungsquelle werden Elektronen aus den Rumpfniveaus emittiert. Diese sogenannte XPEEM ermöglicht eine elementspezifische Abbildung der Oberfläche und die Untersuchung magnetischer Systeme. Als Laborlichtquelle dient typischerweise eine Gasentladungslampe, deren UV-Strahlung schwelennahe Photoemissionsexperimente ermöglicht. In den vergangenen Jahren wurden auch zunehmend Laser als Lichtquelle eingesetzt. Dabei fanden ausschließlich Titan-Saphir-Oszillatoren, deren zentrale Wellenlänge von 800 nm nach Erzeugung der zweiten bzw. dritten Harmonischen eine Photonenenergie von 3,1 eV bzw. 4,7 eV liefert, Anwendung. Diese Werte sind im Bereich der Austrittsarbeit vieler Materialien. Durch Bedampfung der Probenoberfläche mit Cäsium kann außerdem die Austrittsarbeit an die Photonenenergie angepasst werden, um durch die schwelennahe Anregung möglichst hohe Kontraste im PEEM zu erzielen. Die vom Oszillator erzeugten Pulse ermöglichen in zeitaufgelösten Pump-Abfrage-Experimenten die direkte Abbildung der Elektronendynamik an Oberflächen auf der Femtosekunden-Zeitskala mit einer räumlichen Auflösung im Nanometerbereich [12]. Bei geeigneter Modifikation des optischen Aufbaus sind auch Experimente mit einer zeitlichen Präzision im sub-Femtosekundenbereich möglich [13]. Weltweit sind zur Zeit schätzungsweise fünf zeitaufgelöste Laser-PEEM-Experimente aufgebaut. Deren Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung plasmonischer Anregungen [13–15] und der Abbildung magnetischer Domänenstrukturen [16]. Durch die zusätzliche Verwendung eines Flugzeitanalysators im PEEM sind nicht nur zeit- und orts-, sondern auch energieaufgelöste Messungen möglich [17,18].

Bei dem in dieser Arbeit verfolgten Ansatz kommt ein neuartiges Lasersystem zum Einsatz, das zwei voneinander unabhängig in ihrer Photonenenergie variierbare Strahlen mit Pulslängen im Femtosekundenbereich liefert. So werden schwelennahe Photoemissionsexperimente möglich, ohne dass die Oberfläche cäsiert werden muss. Außerdem können in zeitaufgelösten Pump-Abfrage-Experimenten die Photonenenergien der beiden Pulse gezielt an die energetische Position der anzuregenden Zustände angepasst werden.

Dieses Instrument wurde in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zur Untersuchung von Multiferroika eingesetzt, einer in der Festkörperphysik intensiv untersuchten Materialklasse. Dabei ist die Aufmerksamkeit auf Grund des hohen technischen Anwendungspotentials insbesondere auf magnetoelektrische Multiferroika gerichtet [19–21]. Diese zeigen gleichzeitig eine ferroelektrische und eine (ferro-)magnetische Ordnung. Während ein ferroelektrisches Material eine spontane elektrische Polarisierung besitzt, die durch ein äußeres elektrisches Feld geschaltet werden kann, kann die Richtung der Magnetisierung eines magnetischen Materials durch ein äußeres Magnetfeld verändert werden. In einem magnetoelektrischen Multiferroikum ist es möglich, die elektrischen Ladungen durch ein Magnetfeld und die magnetischen Momente durch ein elektrisches Feld zu manipulieren. Dieses Prinzip ist schematisch in Abb. 1.1(a) veranschaulicht und ist von großem Interesse für neue Datenspeichermedien. Nach heutigem Standard werden elektronische Daten als Regionen mit entgegengesetzter Magnetisierung gespeichert. Das Schreiben und Lesen der Daten erfolgt dabei mit einem Magnetfeld und es lassen sich zwei logische Zustände unterscheiden ($M\uparrow$ und $M\downarrow$). Verwendet man statt eines reinen Ferromagneten ein multiferroisches Material, kann die magne-

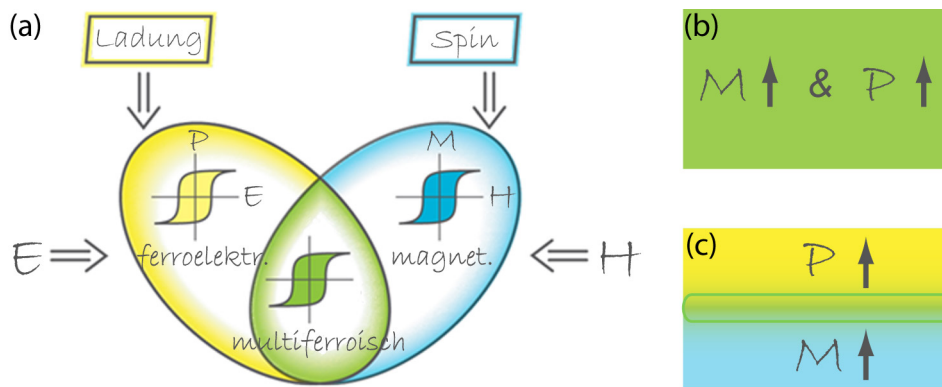


Abb. 1.1: (a) Die spontane Polarisation eines Ferroelektrikums kann durch ein elektrisches Feld und die Magnetisierung eines Ferromagneten durch ein magnetisches Feld kontrolliert werden. Für magnetoelektrische Multiferroika, die beide Ordnungsparameter besitzen, ergeben sich dadurch neue Funktionalitäten (nach [22]). Man unterscheidet zwei verschiedene Arten von Multiferroika: (b) In intrinsischen Multiferroika liegen beide ferroischen Eigenschaften in der gleichen Phase vor. (c) Heterogene Schichtsysteme bestehen aus einer Abfolge dünner ferroelektrischer und ferromagnetischer Filme.

tische Information mit Hilfe eines elektrischen Feldes geschrieben werden [23], was deutlich schneller ist und weniger Energie verbraucht. Außerdem besitzen Tunnelübergänge mit einer dünnen ferroelektrischen Barriere vier logische Zustände [24], was eine hohe Datendichte auf dem entsprechenden Speichermedium ermöglicht. Beide Konzepte konnten in ersten, vielversprechenden Versuchen an (multi-)ferroischen Tunnelübergängen experimentell bestätigt werden [25,26].

Generell unterscheidet man zwei verschiedene Arten von Multiferroika, die schematisch in Abb. 1.1(b) und (c) veranschaulicht sind. Einerseits können die Magnetisierung und die elektrische Polarisierung in der gleichen Phase vorliegen (Abb. 1.1(b)), wobei die magnetoelektrische Kopplung eine Eigenschaft des Volumenmaterials ist. Ein prominenter Vertreter dieser intrinsischen Multiferroika ist BiFeO_3 . Dieses ist momentan das einzig bekannte Material, das magnetisch und stark ferroelektrisch bei Raumtemperatur ist. Dementsprechend hoch ist das Interesse an BiFeO_3 , was zu einer regen Erforschung innerhalb der vergangenen Jahre führte [27]. In bisherigen Untersuchungen der magnetoelektrischen Kopplung in BiFeO_3 war es stets notwendig, verschiedene Methoden einzusetzen: eine um die ferroelektrischen und eine um die antiferromagnetischen Domänen abzubilden [28–30]. Für die Zukunft ist es wünschenswert mit einer experimentellen Methode Zugang zu beiden Informationen zu haben.

Die zweite Art von Multiferroika besteht aus einer Abfolge dünner magnetischer und ferroelektrischer Filme (Abb. 1.1(c)). Dabei wird die magnetoelektrische Kopplung über die Grenzfläche vermittelt. Oftmals dient BaTiO_3 als ferroelektrische Komponente in diesen Heterostrukturen, da es eines der am intensivsten untersuchten Ferroelektrika überhaupt ist und als Perowskit eine vergleichsweise einfache Kristallstruktur besitzt. Für die Eigenschaften dieser Art von Multiferroika spielen Grenzflächeneffekte eine entscheidende Rolle. Demnach ist es von großem

Interesse, die Grenz- bzw. Oberflächeneigenschaften der einzelnen Komponenten im Detail zu verstehen. Bereits in den ersten Arbeiten gab es Hinweise darauf, dass sich die ferroelektrischen Eigenschaften von BaTiO_3 -Oberflächen von denen des Volumenmaterials unterscheiden [31]. Jedoch wurden diese und auch nachfolgende Untersuchungen unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, was zu einer Beeinflussung der Ergebnisse durch unkontrollierte Adsorbate führen kann und somit die Interpretation erschwert.

In der vorliegenden Arbeit wurden aktuelle wissenschaftliche Fragestellungen der Multiferroika mittels Laser-PEEM experimentell verfolgt. Sämtliche Untersuchungen erfolgten dabei an hochreinen, unter Ultrahochvakuumbedingungen präparierten Oberflächen, um störende Einflüsse durch Fremdatome zu vermeiden. Die hohe Oberflächenempfindlichkeit schwelennaher Photoemission wurde genutzt, um die (multi-)ferroischen Eigenschaften der obersten Lagen von $\text{BaTiO}_3(001)$ - und $\text{BiFeO}_3(001)$ -Einkristalloberflächen zu untersuchen. Unter Ausnutzung der Variabilität der Wellenlänge und der linearen Polarisierung des anregenden Laserlichts wurde der jeweils beobachtete Kontrast zwischen verschiedenen Domänen erhöht. Ortsaufgelöste, photonenergieabhängige Messungen erlauben eine Zuordnung der im PEEM beobachteten ferroelektrischen Strukturen von $\text{BaTiO}_3(001)$ zu den verschiedenen Domänenarten und die Ableitung eines Modells für die Kontraste in der Photoemission. Durch Untersuchungen des linearen und zirkularen Dichroismus von $\text{BiFeO}_3(001)$ wird der Frage nachgegangen, ob Laser-PEEM in der Lage ist, zusätzlich zur ferroelektrischen auch die magnetische Ordnung eines Multiferroikums zu untersuchen. Gelingt es beide ferroischen Ordnungsformen einzig und allein im Laser-PEEM abzubilden, kann die hervorragende Zeitauflösung des Experimentes genutzt werden um Schaltprozesse der multiferroischen Domänen zu untersuchen. An Hand des ersten Bildpotentialzustands einer sauberen $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche konnte die fs-Zeitauflösung des neuartigen Laser-PEEM-Aufbaus charakterisiert und unter Verwendung der Ortsauflösung des PEEM an plasmonischen Anregungen der Ag-Vakuum-Grenzfläche erprobt werden.

2 Grundlagen

Hauptziel dieses Kapitels ist es die der Photoemission zu Grunde liegenden Konzepte vorzustellen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Ein-Photon-Photoemission (1PPE) aus dem Valenzband, da diese für den Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten PEEM-Experimente relevant ist. Auf Analogien bzw. Unterschiede zu der zusätzlich eingesetzten Photoelektronenspektroskopie mit Röntgen- und ultravioletter Strahlung (XPS¹, UPS²) wird eingegangen. Außerdem wird die hohe Oberflächenempfindlichkeit von Photoemissionsexperimenten im Allgemeinen begründet. Neben diesen grundlegenden Betrachtungen zur Photoemission wird das Prinzip des PEEM unter Berücksichtigung der verschiedenen Kontrastmechanismen näher diskutiert.

Am Beispiel des jeweils untersuchten Systems werden die Eigenschaften von Ferroelektrika (BaTiO₃) und von Multiferroika (BiFeO₃) vorgestellt. Abschließend wird das organische Molekül α -Sexithiophen charakterisiert.

2.1. Ein-Photon-Photoemission

In modernen Photoemissionsexperimenten, die im Wesentlichen auf dem lichtelektrischen Effekt basieren, trifft Licht der Photonenenergie $h\nu$ auf eine Probe und sowohl die kinetische Energie als auch der Raumwinkel, unter dem die Elektronen emittiert werden, werden mit Hilfe eines hochauflösenden Analysators gemessen. Aus der kinetischen Energie E_{Kin} sowie der Austrittsarbeit Φ des Spektrometers kann mittels

$$E_{Kin} = h\nu - \Phi - E_B$$

die Bindungsenergie E_B des Elektrons ermittelt werden. Unter Berücksichtigung des jeweiligen Impulses erhält man Zugang zur Dispersionsrelation $E(k)$ der besetzten elektronischen Zustände.

Die theoretische Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist schwierig, weil der Endzustand ein Elektron weniger besitzt als der Anfangszustand und sich somit beide Zustände deutlich voneinander unterscheiden können. Nach der Emission des Elektrons bleibt ein Loch zurück und vorwiegend die Valenzelektronen reagieren auf dieses Potential. Die Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit w zwischen dem Anfangs- und Endzustand kann störungstheoretisch erfolgen, da die elektrische Feldstärke der Photonen gering ist verglichen mit der Bindungsenergie der Elektronen. Entsprechend Fermis Goldener Regel erhält man

$$w \propto \left| \langle \Psi_f | \hat{\Delta} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad . \quad (2.1)$$

¹Abk. des Engl. *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

²Abk. des Engl. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*

Dabei bezeichnen $\Psi_{i,f}$ die Wellenfunktionen und $E_{i,f}$ die Energien des N-Elektronensystems im Anfangs- bzw. Endzustand und $\hat{\Delta}$ die Störung durch das Photonenfeld. Durch die Multiplikation mit der Delta-Funktion finden nur elastische Übergänge Berücksichtigung. Allgemein gilt für den Störungsoperator bei einem elektromagnetischen Feld mit Vektorpotential $\hat{\vec{A}}$ und verschwindendem Skalarpotential

$$\hat{\Delta} = -\frac{e}{2mc}(\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}} + \hat{\vec{p}} \cdot \hat{\vec{A}}) + \frac{e^2}{2mc^2} \hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{A}} \quad .$$

Dabei bezeichnet $\hat{\vec{p}}$ den Impulsoperator. Der zweite Summand wird Null, wenn nur 1PPE-Prozesse berücksichtigt werden. Da die Wellenlänge des Lichtfeldes groß ist verglichen mit dem Atomabstand, ist die Anwendung der Dipolnäherung zulässig. Unter Beachtung der Translationsinvarianz des Festkörpers gilt außerdem die Coulomb-Eichung ($\text{div } \vec{A} = 0$). Der Störungsoperator lässt sich dann wie folgt ausdrücken

$$\hat{\Delta} = -\frac{e}{2mc}(\hat{\vec{A}} \cdot \hat{\vec{p}}) \quad .$$

Entwickelt man diesen Ausdruck in eine Reihe und betrachtet nur die niedrigste Ordnung erhält man

$$\hat{\Delta} = -\hat{\vec{E}} \cdot \hat{\vec{\mu}} \quad ,$$

wobei $\hat{\vec{\mu}}$ den Operator des elektrischen Dipolmoments zwischen Anfangs- und Endzustand bezeichnet. Für den Erwartungswert des Dipoloperators $\vec{\mu}$ gilt

$$\vec{\mu} = \langle \Psi_f | \hat{\vec{\mu}} | \Psi_i \rangle \quad .$$

Auf Grund der Symmetriebeziehungen zwischen den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände und der Polarisation des elektrischen Feldes sind nur ausgewählte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen möglich. Dies ist in den Dipol-Auswahlregeln zusammengefasst [32].

Für eine korrekte Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist es notwendig, in obige Gleichung bzw. in Gleichung 2.1 für den Anfangszustand die entsprechende Blochwellenfunktion und für den Endzustand die inverse-LEED-Wellenfunktion einzusetzen. So ist gewährleistet, dass der gesamte Prozess als ein Schritt behandelt wird. Oftmals führt auch die Vereinfachung des sog. "Drei-Stufen-Modells" zu guten Ergebnissen. Dabei wird die Photoemission in drei voneinander unabhängige Teilschritte zerlegt. Zunächst kommt es zur Photoionisation, bei der ein Photon absorbiert und ein Elektron angeregt wird. Anschließend bewegt sich dieses Elektron zur Oberfläche hin, um im letzten Schritt durch die Oberfläche ins Vakuum überzugehen. Diese Separation erlaubt die Photoionisation durch Einsetzen der jeweiligen Blochfunktion für den Anfangs- und den Endzustand in 2.1 zu beschreiben. Auf dem Weg zur Oberfläche unterliegt das erzeugte Photoelektron verschiedenen Streuprozessen. Die inelastisch gestreuten Elektronen verursachen das Untergrundsignal im Photoemissionsspektrum. Die elastische Streuung erfolgt durch Elektron-Elektron- oder auch Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Ein Maß dafür, dass das Elektron die Oberfläche erreicht ohne inelastisch gestreut zu werden, ist mit der phänomenologisch definierten mittleren freien Weglänge λ gegeben. Diese ist als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen für verschiedene

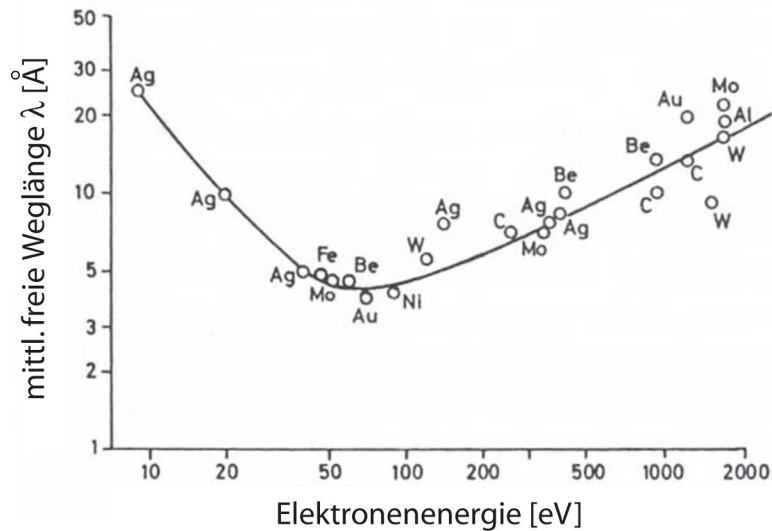


Abb. 2.1: Mittlere freie Weglänge λ der Elektronen in verschiedenen Materialien als Funktion der kinetischen Energie (aus [34]).

Festkörper in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Punkte lassen sich dabei näherungsweise durch eine einheitliche Kurve beschreiben. Es wird deutlich, dass die mittlere freie Weglänge nicht elementspezifisch ist und eine universelle Energieabhängigkeit zeigt. Dieses universelle Verhalten im dargestellten Energiebereich lässt sich darauf zurückführen, dass die Elektron-Elektron-Streuung der wesentliche Wechselwirkungsprozess ist. Unabhängig vom Material lassen sich die Streuprozesse in dem jeweiligen Festkörper mit Hilfe eines freien Elektronengases beschreiben [33]. Das Minimum der mittleren freien Weglänge von etwa 4 Å befindet sich bei 50 eV. In dem in dieser Arbeit interessanten Energiebereich (für PEEM und UPS) zwischen 1 und 20 eV beträgt sie zwischen 50 und 5 Å. Das heißt, nur Elektronen aus einer wenige Atomlagen dicken Oberflächenschicht tragen zum Messsignal bei. Auf Grund dieser geringen Austrittstiefe der Elektronen ist es notwendig atomar saubere Oberflächen zu präparieren, was die Bereitstellung einer UHV-Umgebung erfordert.

Beim Übertritt des Elektrons aus dem Festkörper in das Vakuum bleibt der Impuls parallel zur Oberfläche (p_{\parallel} bzw. k_{\parallel}) erhalten und kann bei Kenntnis des Emissionswinkels aus der kinetischen Energie berechnet werden. Bei PEEM-Experimenten werden jedoch Elektronen, die in einem großen Winkelbereich emittiert werden, detektiert und das Messsignal stellt eine Mittelung über die entsprechenden Wellenvektoren dar.

Übliche Anregungsquellen sowohl in der Photoemissionsmikroskopie als auch in der -spektroskopie sind Gasentladungslampen, Röntgenröhren und Synchrotronstrahlungsquellen. Dieser breite Energiebereich erlaubt die Untersuchung der Valenzbandstruktur (UPS) und auch der Rumpfniveaus (XPS). Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen den Energieniveaus des Festkörpers und dem gemessenen Photoemissionsspektrum. Die energetische Position der Rumpfniveaus ist elementspezifisch und wird somit zur qualitativen und quanti-

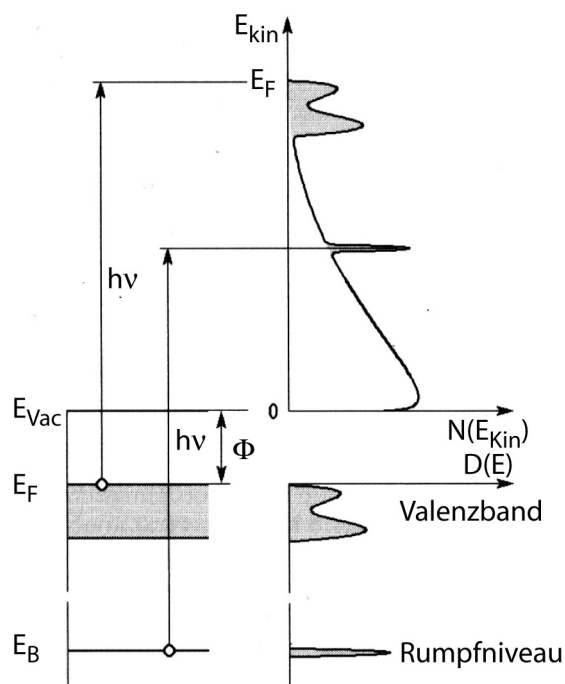


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen der elektronischen Bandstruktur und dem gemessenen Photoelektronenspektrum bei Anregung mit der Photonenenergie $h\nu$ (aus [35]).

tativen chemischen Analyse verwendet (ESCA³). Auf Grund der großen Bindungsenergien des Kernpotentials sind dazu hochenergetische Photonen ($h\nu > 1000$ eV) notwendig. Wie in der Abbildung angedeutet, sind diese auch in der Lage Elektronen aus dem Valenzband anzuregen, die dann mit entsprechend höherer kinetischer Energie emittiert werden. Zur detaillierten Untersuchung der Struktur des Valenzbandes werden jedoch im Allgemeinen geringere Photonenenergien ($h\nu < 100$ eV) eingesetzt, wegen der höheren Energie- und Impulsaufösung. Wird dabei außerdem der Impuls der Photoelektronen detektiert, kann auf die elektronische Struktur der Probe geschlossen werden. Dies ist bei der Spektroskopie der Rumpfniveaus nicht von Interesse, da die Bindungsenergie auf Grund der Lokalisation der Wellenfunktion nahezu unabhängig von k ist. Die gemessene Intensität ergibt sich dann aus der partiellen Zustandsdichte der beteiligten Orbitale multipliziert mit der Photoionisationswahrscheinlichkeit.

Bisher wurden stets Photoanregungen mit einem einzelnen Photon diskutiert. Diese ermöglichen die Untersuchung der besetzten Zustände. Es können aber auch Anregungen durch mehrere Photonen erfolgen. Dabei populierte das Elektron nach Absorption des ersten Photons einen unbesetzten Zustand und wird durch ein zweites Photon über das Vakuumniveau angeregt. So können unbesetzte Zustände zwischen Fermi- und Vakuumniveau spektroskopiert werden. Für eine experimentell verwertbare Signalstärke ist eine hohe Photonendichte notwendig, die durch die Verwendung ultrakurzer Laserpulse realisiert wird. Details zu dieser Art der Photoemission werden in dem entsprechenden Kapitel 7.4. an Hand des ersten

³Abk. des Engl. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*

Bildpotentialzustands der Ag(001)-Oberfläche näher erläutert.

2.2. Funktionsweise des PEEM

Im Photoemissionselektronenmikroskop⁴ wird die emittierte Elektronenverteilung nach Anregung mit elektromagnetischer Strahlung orts aufgelöst detektiert. In Abhängigkeit von der verwendeten Lichtquelle unterscheidet man zwei verschiedene PEEM-Arten: XPEEM (Röntgenröhre, Synchrotron) und Schwellen-PEEM (Gasentladungslampe, Laser). Durch die Anregung der Elektronen aus den Rumpfniveaus ist XPEEM sehr elementspezifisch. Zudem ist auch die Abbildung magnetischer Strukturen möglich. Einen guten Überblick zu den vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des XPEEM in der Untersuchung magnetischer Systeme geben Schneider und Schönhense [36]. In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Photoanregung stets schwellennah.

Die im PEEM gemessene Elektronenintensität kann lokal variieren. Dabei unterscheidet man zwei verschiedene Ursachen. Einerseits bewirken lokale Unterschiede der Dipolmatrixelemente unterschiedliche Photoemissionsintensitäten. Andererseits können durch Streufelder zwischen Probe und Objektiv die Bahnen der emittierten Elektronen beeinflusst werden.

Zunächst sollen unterschiedliche Einflüsse auf die Übergangsmatrixelemente diskutiert werden. Entsprechend den Überlegungen des vorhergehenden Abschnitts sind dies Änderungen des einfallenden Photonenfeldes, der elektronischen Struktur oder der Austrittsarbeit. Daraus ergeben sich die folgenden Kontrastmechanismen:

Topographiekontrast Das Photonenfeld trifft unter streifendem Einfall auf die Probe. Die Oberflächentopographie (Kanten, Kratzer,...) bewirkt dabei eine ungleichmäßige Ausleuchtung. So besitzen erhöhte Strukturen, die zur Photonenquelle hin gewandt sind, eine höhere Photoemissionsintensität als die gegenüberliegende Seite. Sind die Strukturen entsprechend hoch bzw. tief im Vergleich zur umgebenden Oberfläche, so sind Abschattungen des Lichtfeldes möglich. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 2.3(a) gezeigt. Die Probe, die detaillierter im Anhang A.2. beschrieben ist, besitzt regelmäßig angeordnete pyramidenförmige Vertiefungen. Die Beleuchtung der der Einfallrichtung des Lichts zugewandten Seite der Vertiefung ist wesentlich höher als die der abgewandten Seite. Entsprechend unterschiedlich sind auch die Photoemissionsintensitäten beider Seiten.

Ein zusätzlicher Kontrast tritt an Stufenkanten bzw. -stapeln durch den sogenannten Smoluchowski-Effekt auf [37]. Durch eine lokale Variation des Oberflächendipols an der Stufenkante ist die Austrittsarbeit verringert und die Stufenkante zeigt eine erhöhte Photoemissionsintensität. Dieser Effekt ist exemplarisch in Abb. 4.5(b) an Stufenstapeln der BaTiO₃(001)-Oberfläche gezeigt (siehe Pfeilmarkierung). Ein weiterer, ebenfalls durch die Oberflächentopographie bedingter Kontrast ist in Abb. 2.3(b) zu sehen. Ein vertikal orientierter Silberstreifen ist auf einer Siliziumoberfläche aufgebracht und der

⁴Aus Konvention wird diese Bezeichnung gewählt, obwohl der Ausdruck "Photoelektronenemissionsmikroskop" das Prinzip klarer widerspiegelt.

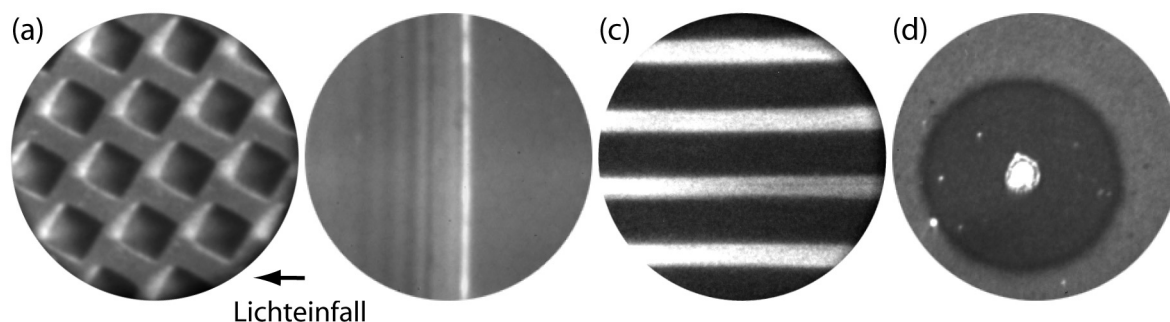


Abb. 2.3: Beispiele für die verschiedenen Kontrastmechanismen im Schwellen-PEEM: (a) Topographiekontrast durch den geometrischen Schattenwurf an pyramidenförmigen Vertiefungen, (b) Beugung der Lichtwelle an der Kante eines vertikalen Silberstreifens auf Silizium, (c) Austrittsarbeitkontrast periodischer Palladiumstreifen auf Silizium und (d) Austrittsarbeitkontrast des Diffusionshofes eines BiFeO_3 -Partikels und des umgebenden BiFeO_3 -Films. Als Lichtquelle diente in (a), (c) & (d) die Hg-Dampflampe und in (b) UV-Laserstrahlung ($h\nu = 3,26 \text{ eV}$).

Lichteinfall erfolgt ebenfalls von rechts. Links neben der Struktur sind in ihrer Intensität abnehmende Modulationen beobachtbar. Es kommt an der Kante zu Beugungseffekten der einfallenden (oder reflektierten) Lichtwelle, was dann eine räumliche Variation der emittierten Elektronendichte zur Folge hat. Dieser Effekt ist u.a. bei Schmidt *et al.* beschrieben [38] und tritt entsprechend dem Beugungskriterium nur an Strukturen auf, deren Höhe vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichts ist.

Austrittsarbeitkontrast Die Austrittsarbeit eines Festkörpers setzt sich aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil zusammen. Dabei ist der Beitrag der Oberfläche abhängig vom chemischen Zustand (z.B. der Terminierung) und der kristallographischen Orientierung. So zeigen beispielsweise die Körner einer polykristallinen Probe mit unterschiedlicher Oberflächenorientierung einen Kontrast im PEEM, der am größten bei schwelennaher Photoemission ist. Im Gegensatz dazu ist der Einfluss der Austrittsunterschiede im XPEEM verschwindend gering. Im energieaufgelösten Schwellen-PEEM kann sogar der Wert der Austrittsarbeit für verschiedene Probenbereiche bestimmt werden. Aber auch ohne diese Energieauflösung wird der Austrittsarbeitkontrast im PEEM qualitativ genutzt, um Reaktionen zu beobachten (u.a. in der heterogenen Katalyse [39], beim Wachstum/Verdampfen von Material [40]). Durch die Verwendung eines in seiner Wellenlänge durchstimmbaren Lasersystems im Rahmen dieser Arbeit wird die Photonenenergie stets möglichst nah an der Emissionsschwelle gewählt, so dass die Elektronen die Probe mit einer kinetischen Energie von typischerweise 0,1 bis 0,5 eV verlassen. Der Austrittsarbeitkontrast ist dann maximal und somit der dominierende Beitrag in den PEEM-Aufnahmen. Näheres zur Photonenenergieabhängigkeit dieses Kontrasts wird in Abschnitt 4.3.1 diskutiert. Da die Variationen der Austrittsarbeit durch Oberflächeneffekte nur Änderun-

gen der obersten Atomlagen betreffen, ist auf Grund dieses Kontrastmechanismus die Oberflächensensitivität des PEEM höher als nach der Universalcurve in Abb. 2.1 erwartet.

Zwei Beispiele sind in Abb. 2.3 gezeigt. In Teilabb. (c) ist die PEEM-Aufnahme einer Si-Probe zu sehen, die periodisch mit horizontal orientierten Palladiumstreifen bedeckt ist. Teilabb. (d) zeigt einen Bismutferrit-Film auf einem Substrat mit unterschiedlicher Dicke. Bei dem hellen Fleck handelt es sich um eine Ansammlung von BiFeO₃. Der umgebende dunkle Saum ist der zugehörige Diffusionshof und daran schließt sich die homogene Schicht an, die die restliche Probe bedeckt. Die unterschiedlichen Bereiche lassen sich durch ihre Austrittsarbeit im PEEM unterscheiden. Vergleichbares wurde von Wall *et al.* für Ag/Si(111) im PEEM beobachtet und die thermisch induzierte Auflösung detailliert untersucht [41].

Chemischer Kontrast Der im Schwellen-PEEM beobachtete Kontrast unterschiedlicher chemischer Elemente oder Zustände beschränkt sich im Wesentlichen auf die bereits diskutierten Unterschiede in der Austrittsarbeit. Natürlich ist auch der Fall denkbar, dass zwei Elemente die gleiche Austrittsarbeit besitzen. Dann ist ein Kontrast auf Grund von Unterschieden in den Übergangsmatrixelementen zu erwarten. Im XPEEM ist der chemische Kontrast sehr groß, wenn die Photonenenergie gezielt auf die Absorptionskante eines der Elemente eingestellt wird. So ist es möglich, ausschließlich das spezielle Element abzubilden und die Art seiner Verteilung auf der Oberfläche zu bestimmen (Element-Mapping).

Magnetischer Kontrast Der magnetische Kontrast in der Schwellenphotoemission ist neben dem ferroelektrischen Kontrast Gegenstand dieser Arbeit und wird in Kapitel 5 im Detail diskutiert.

Neben diesen Kontrastmechanismen können auch unterschiedliche Intensitäten im PEEM-Bild durch Beeinflussung der Elektronenbahnen hervorgerufen werden. So führt eine lokale Erhöhung (Verringerung) der Trajektoriendichte zu einer erhöhten (verringerten) Intensität. Dabei werden die Elektronen durch elektro- oder magnetostatische Felder zwischen Probe und Objektiv von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. So rufen beispielsweise topographische Strukturen der Oberfläche wie Kanten elektrostatische Mikrofelder hervor. Einige der Elektronen werden derart abgelenkt, dass sie nicht mehr in das PEEM gelangen, sondern auf die Aperturblende treffen, während es anderen gelingt vom PEEM detektiert zu werden. Man hat dadurch an den Kanten entsprechend hellere und dunklere Bereiche. Weitere Ursachen für derartige Streufelder sind beispielsweise das Aneinandergrenzen von Probenbereichen unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeit oder unterschiedlicher Magnetisierung.

2.3. Das Ferroelektrikum BaTiO₃

Materialien, die eine spontane elektrische Polarisation besitzen sind bereits seit der Antike bekannt. Die Polarisation dieser Pyroelektrika ist in eine spezifische kristallographische Richtung orientiert. Im Jahr 1920 entdeckte Valasek, dass die

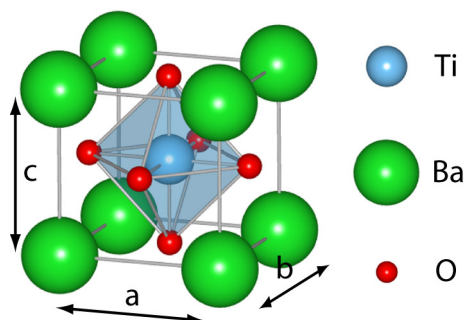


Abb. 2.4: Einheitszelle eines Perowskiten am Beispiel der kubischen Phase von BaTiO_3 . Die verschiedenen Elemente sind durch ihre Atomradien repräsentiert. Die Gitterkonstante beträgt $a = b = c = 0,4 \text{ nm}$.

Richtung der spontanen Polarisierung in Seignette-Salz ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) durch ein äußeres elektrisches Feld verändert werden kann [42]. Diese neu entdeckte Untergruppe der Pyroelektrika wird als Ferroelektrika bezeichnet. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine spontane Polarisierung aufweisen, die zwischen verschiedenen stabilen Zuständen geschaltet werden kann [43]. Auf Grund der komplexen Struktur der ersten entdeckten Ferroelektrika⁵ war es schwierig die Ursache für das ferroelektrische Verhalten aufzuklären. Wesentlich zum Verständnis der Ferroelektrizität trug die Entdeckung von Bariumtitanat (BaTiO_3) als erstes Ferroelektrikum mit Perowskitstruktur bei (z.B. [45]⁶). Die zentralsymmetrische Einheitszelle eines ABO_3 -Perowskiten am Beispiel von BaTiO_3 ist in Abb. 2.4 dargestellt. Die A-Kationen befinden sich auf den Ecken, das B-Kation in der Mitte und die Sauerstoffatome zentral auf den Seitenflächen. Im Vergleich zu den bis dahin bekannten Ferroelektrika besteht die Einheitszelle aus nur wenigen Atomen und diese sind in der paraelektrischen Phase hochsymmetrisch angeordnet. Daher waren die Perowskite auch mit theoretischen Methoden handhabbar und avancierten schnell zu einem Modellsystem für Ferroelektrika. So fanden 1960 Anderson und Cochran, dass die Gitterdynamik für die Ferroelektrizität eine wesentliche Rolle spielt [46,47]. Diese Erkenntnis stimulierte eine intensive experimentelle Untersuchung beispielsweise mittels Neutronenstreuung und es gelang erstmals das ferroelektrische Verhalten verschiedener Materialien zu beschreiben [48]. Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Ferroelektrikum BaTiO_3 liegt und dieses eines der am besten untersuchten überhaupt ist, soll im Folgenden die Diskussion darauf beschränkt werden. Oberhalb von 400 K ist BaTiO_3 paraelektrisch und die Einheitszelle besitzt eine kubische Symmetrie ($Pm\bar{3}m$). Bei Unterschreiten des Curie-Punktes nimmt die Einheitszelle eine tetragonale Struktur ($P4mm$) an mit einer um etwa 1 % verlängerten c-Achse. Dies geht im Wesentlichen mit ei-

⁵Die Einheitszelle von Seignette-Salz besitzt beispielsweise eine 112-atomige Basis. Auch die nachfolgend entdeckten Ferroelektrika Kaliumdihydrogenphosphat und -arsenat besitzen eine komplexe chemische Struktur [44].

⁶Unabhängig voneinander wurde die Ferroelektrizität von BaTiO_3 etwa zur gleichen Zeit von Forschern in den USA, Großbritannien, den UdSSR und Japan nachgewiesen.

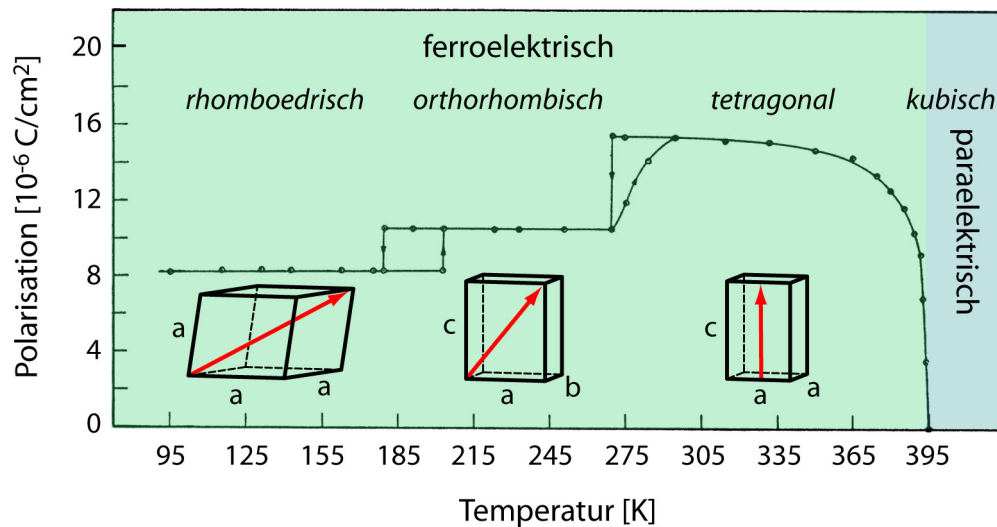


Abb. 2.5: Die spontane Polarisation von BaTiO₃ als Funktion der Temperatur (aus [50]). Die Einheitszellen der verschiedenen kristallographischen Phasen mit der entsprechenden Orientierung der Polarisation (roter Pfeil) sind schematisch dargestellt.

ner Bewegung des Ti-Ions entlang der gleichen Achse aus der Raummitte einher⁷. Durch diese Verschiebung des negativen und des positiven Ladungsschwerpunkts relativ zueinander bildet sich die spontane Polarisation aus. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes, das der spontanen Polarisation entgegengerichtet ist, kann diese umgekehrt werden. Dabei folgt der Verlauf der spontanen Polarisation als Funktion des externen elektrischen Feldes einer Hysteresekurve [45]. Durch weiteres Abkühlen des Kristalls bilden sich nacheinander zwei weitere kristallographische Phasen aus, die ebenfalls ferroelektrisch sind. Die jeweiligen Strukturen sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Beim Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase dreht sich die polare Achse aus der [001]- in die [011]-Richtung [50]. In der rhomboedrischen Phase verläuft sie entlang der Raumdiagonalen, d.h. der [111]-Richtung.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente erfolgten stets bei Temperaturen oberhalb 275 K, so dass im Speziellen der paraelektrisch-zu-ferroelektrisch Phasenübergang von Interesse ist. Die Dynamik dieses Überganges wird im Rahmen zweier verschiedener Modelle beschrieben: dem Ordnungs-Unordnungs- und dem Verschiebungsübergang. Ersterer geht davon aus, dass auch oberhalb T_C jede Einheitszelle ein Dipolmoment besitzt. Es gibt jedoch keine langreichweitige Ordnung und die Ausrichtung der Dipolmomente erfolgt zufällig. Die Polarisation ist im Mittel Null. Unterhalb von T_C , in der tetragonalen Phase, wird eine Auslenkung der Ti-Ionen bevorzugt. Beim Verschiebungsübergang wird die Gitterdynamik berücksichtigt. In der kubischen Zelle oszillieren die Ionen um ihre nichtpolaren Plätze. Am Phasenübergang geht die Frequenz der sog. *soft phonon*-Mode gegen Null und die Ionen verschieben sich in eine bevorzugte Richtung. Die-

⁷Es kommt auch zu Positionsveränderungen innerhalb des Sauerstoffoktaeders. Die genauen Strukturparameter sind u.a. in Ref. [49] aufgeführt.

se beiden Modelle sind als Grenzfälle zu verstehen und einige Systeme, wie auch BaTiO_3 , bewegen sich zwischen diesen Extrema [43,51]. Auf Grund von experimentellen Befunden, die rein durch den einen oder anderen Grenzfall erklärt werden können, wird die Dynamik dieses Phasenüberganges kontrovers diskutiert [52]. Es gibt außerdem Hinweise darauf, dass bereits oberhalb der Übergangstemperatur polare Vorläuferbereiche existieren [53,54]. Bei Annäherung an T_C werden diese immer größer und wachsen schließlich am Phasenübergang zusammen. In Folge dessen bildet sich der ferroelektrische Zustand aus. Bussmann-Holder *et al.* erklären die unterschiedlichen experimentellen Befunde dadurch, dass die Methoden, die unterschiedliche Modelle favorisieren, verschiedene Längen- und Zeitskalen besitzen [55]. Hinterlegt mit einem entsprechenden Modell konnte gezeigt werden, dass der tatsächliche Phasenübergang Beiträge aus allen Modellen enthält.

In der ferroelektrischen Phase ist die Polarisierung nicht im gesamten Kristall gleich ausgerichtet. Sie ist jedoch in makroskopischen Bereichen, den Domänen, einheitlich orientiert. Die elektrische Polarisierung im Volumen der Probe bewirkt eine Ladungsdichte an der Oberfläche, die das Depolarisationsfeld erzeugt. Durch die Abfolge verschiedener Domänen kann die Größe dieses elektrischen Feldes verringert werden. Jedoch kostet auch die Ausbildung von Domänenwänden Energie, da deren Umgebung mikroskopisch verändert ist. So ist beispielsweise die atomare Verschiebung in der Einheitszelle verringert [56], was zu einer veränderten Polarisierung und dem Auftreten von elastischen Verspannungen führt. Außerdem haben auf die Ausbildung der Domänen externe elektrische Felder, mechanische Verspannungen, mikroskopische Defekte und die Dotierung einen Einfluss. Die ferroelektrische Domänenstruktur eines Kristalls spiegelt den Zustand minimaler freier Enthalpie wider. Um Polarisationsladungen an Domänengrenzen zu vermeiden, ist in benachbarten Domänen die Polarisierung relativ zueinander um 180° gedreht oder die Domänenwand halbiert den Winkel zwischen zwei sog. *head-to-tail*-Domänen [43,57]. Auf Grund der nahezu kubischen Symmetrie von BaTiO_3 werden diese als 90° -Domänengrenzen bezeichnet. Ihre Orientierung fällt mit der $\{011\}$ -Ebene zusammen, die als Zwillingssebene dient. Im Gegensatz zu den Wänden zwischen magnetischen Domänen sind 90° - und 180° -Domänengrenzen von Ferroelektrika schmal mit einer Breite von einigen Gitterkonstanten. Dies konnte sowohl experimentell als auch theoretisch nachgewiesen werden [56,58,59]. Die Ursache dafür ist, dass es keine mit der magnetischen Austausch-Energie vergleichbare Wechselwirkung gibt [60] und der Energieunterschied zwischen der parallelen und antiparallelen Ausrichtung der Polarisierung von etwa 15 meV pro Einheit gering ist [59].

An der (001)-Oberfläche von tetragonalem BaTiO_3 lassen sich 6 Domänenarten an Hand der Orientierung der spontanen Polarisierung relativ zur Oberflächennormalen unterscheiden. In c^+ -Domänen ist die Polarisierung parallel, in c^- -Domänen antiparallel und in den 4 verschiedenen a-Domänen jeweils senkrecht in eine der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen orientiert⁸. Die verschiedenen Domänentypen mit den entsprechenden 90° - bzw. 180° -Domänengrenzen sind in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Dies sind alle möglichen Domänenarten, da, im Gegensatz zum Magnetismus, die Polarisierung auf Grund der großen Anisotropie-Energie streng an die kristallogra-

⁸Die Bezeichnung der Domänen in dieser Arbeit weicht von dieser Konvention ab. Stattdessen wurden zur besseren Lesbarkeit die Abkürzungen P_\uparrow , P_\downarrow und P_\rightarrow gewählt.

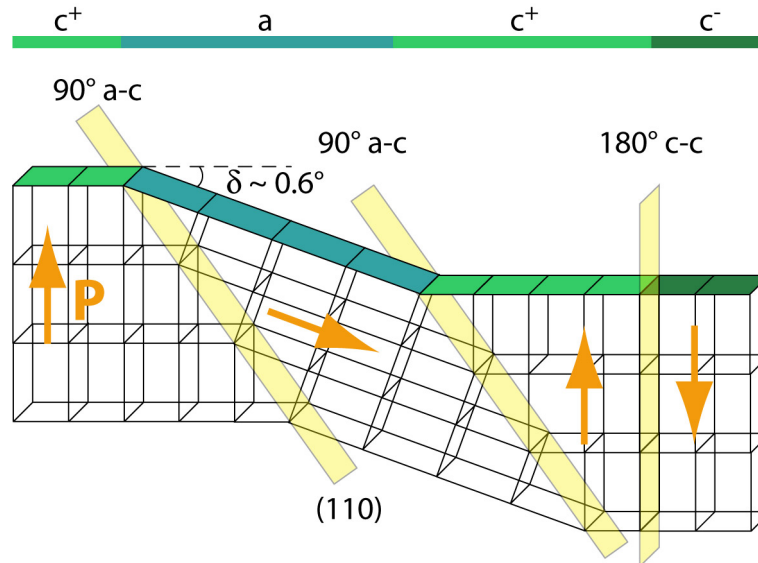


Abb. 2.6: Drei verschiedene Domänentypen der BaTiO₃(001)-Oberfläche mit den entsprechenden Domänengrenzen. Zusätzlich zu der gezeigten a- bzw. P_→-Domäne gibt es noch 3 weitere, deren tetragonale Achse in die [±100]- bzw. [0-10]-Richtung orientiert ist. Der Verkippungswinkel δ in der Oberflächentopographie zwischen a- und c-Domänen liegt in der unterschiedlichen Richtung der tetragonalen Verzerrung der Einheitszellen beider Domänen begründet. Neben den gezeigten, gibt es auch 180°-a-a-Domänengrenzen. Diese sind äquivalent zu den 180°-c-c-Domänengrenzen.

phische Richtung der c-Achse gekoppelt ist [60]. Für niedrigdimensionale ferroelektrische Strukturen sagen theoretische Arbeiten eine Abweichung von dieser strikten Ausrichtung voraus (u.a. [61,62]). Lokal orientieren sich die Dipole so, dass ein geschlossener Fluss entsteht bzw. sich Wirbel bilden, was eine Verringerung des Depolarisationsfelds bewirkt. Erst kürzlich gelang Jia *et al.* der experimentelle Nachweis der kontinuierlichen Rotation der Dipole an 180°-Domänengrenzen [63].

Abschließend soll noch auf die elektronische Struktur im Valenzbandbereich von BaTiO₃ eingegangen werden. Die Bandstruktur und die elektronische Zustandsdichte wurden mit unterschiedlichen Methoden theoretisch berechnet⁹. Der prinzipielle Verlauf in den verschiedenen Arbeiten stimmt im Wesentlichen überein und in Abb. 2.7 ist exemplarisch die Zustandsdichte aus Ref. [64] gezeigt¹⁰. Die Fermi-Energie liegt an der Oberkante des Valenzbandes, das hauptsächlich aus den O 2p-Zuständen gebildet wird. Energetisch tiefer liegen die Ba 5p- und O 2s-Zustände. Diese sind jedoch für die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Schwellenphotoemission nicht relevant. Der untere Bereich des Leitungsbandes wird hauptsächlich aus Ti 3d-Zuständen gebildet. Die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt 1,8 eV. Die genaue Lage der Zustände und somit die Größe der Bandlücke ist von der zur Berechnung verwendeten Methode abhängig und so bestimmten

⁹Eine Zusammenstellung der verschiedenen Arbeiten ist in Ref. [64] zu finden.

¹⁰Auf die Bandstruktur von BaTiO₃ wird hier nicht explizit eingegangen. Sie wird in Abschnitt 4.3.1 gezeigt.

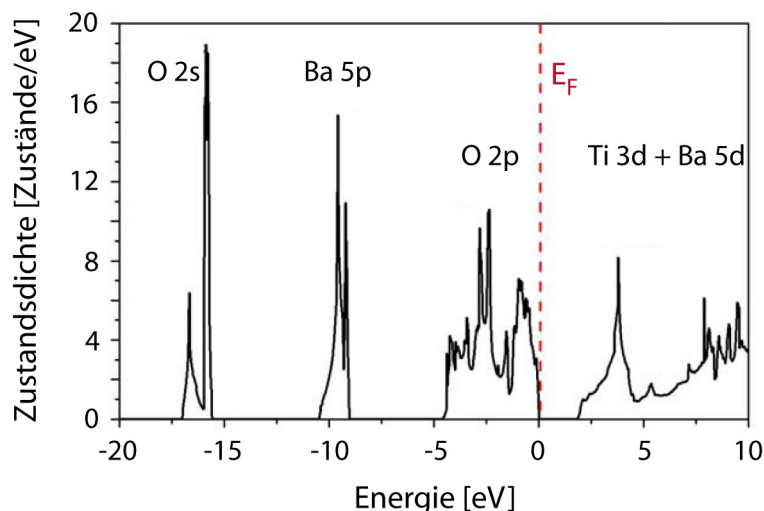


Abb. 2.7: Mittels *full-potential linearized augmented plane wave*-Methode berechnete Zustandsdichte eines idealen BaTiO₃-Kristalls (aus [64]).

beispielsweise Kitamura und Chen die Bandlücke zu 3,3 eV [65].

In den theoretischen Arbeiten wurde stets die Zustandsdichte für einen idealen BaTiO₃-Einkristall berechnet. Unter realen Bedingungen kann jedoch eine Dotierung beispielsweise durch Sauerstofffehlstellen nicht ausgeschlossen werden bzw. ist aus experimentellen Gründen sogar erwünscht. Dies führt zu zusätzlichen Zuständen und wird ausführlicher in Abschnitt 4.3.1 diskutiert.

2.4. Das Multiferroikum BiFeO₃

In einer Definition von Schmid werden Materialien als Multiferroika bezeichnet, wenn sie in einer Phase zwei oder mehr primäre ferroische Eigenschaften besitzen [66]. Dazu zählen entsprechend einer frühen Klassifikation von Aizu die Ferroelektrizität, der Ferromagnetismus und die Ferroelastizität [67]. Üblicherweise werden auch Materialien zur Gruppe der Multiferroika gezählt, die eine andere Form der magnetischen Ordnung aufweisen (Ferri-, Antiferro- und Antiferrimagneten).

Ein magnetoelektrisches Multiferroikum vereint alle strukturellen und elektronischen Eigenschaften, die in ferromagnetischen und ferroelektrischen Materialien auftreten. Von den insgesamt 122 Punktgruppen erlauben jeweils 31 eine spontane elektrische Polarisierung, 31 eine spontane Magnetisierung [66] und 13 beide Ordnungsformen [68]. Während Ferroelektrika elektrisch isolierend sein müssen, um ein Schalten der Polarisierung durch ein elektrisches Feld zu ermöglichen, sind Ferromagneten häufig metallische Leiter. Im Gegensatz dazu sind die meisten Materialien mit anderer magnetischer Ordnung Isolatoren. Aus diesen Betrachtungen der Symmetrie und elektronischen Eigenschaften erwartet man eine Vielzahl von magnetoelektrischen Multiferroika. Jedoch waren lange Zeit nur wenige Materialien bekannt. Der Grund für diesen Widerspruch wurde 2000 von Hill am Beispiel von Übergangsmetalloxiden mit Perowskitstruktur aufgeklärt: Die physikalischen

Ursachen für Ferroelektrizität und Ferromagnetismus schließen sich gegenseitig aus [68]. Während für die magnetischen Eigenschaften die Übergangsmetall-d-Elektronen wesentlich sind, verringern diese die Tendenz der B-Ionen aus der Raummitte zu verschieben. Trotzdem gibt es auch magnetoelektrische Multiferroika mit Perowskitstruktur. Bei diesen wird die Ferroelektrizität nicht ausschließlich durch eine Verschiebung des B-Ions erzeugt, wie beispielsweise bei BiFeO_3 . Hier wird die spontane Polarisierung hauptsächlich durch das freie Elektronenpaar der Bi-Ionen (A-Platz) verursacht, während die Fe-Ionen (B-Platz) das magnetische Moment tragen.

Bei Raumtemperatur besitzt BiFeO_3 rhomboedrische Symmetrie ($R3c$) [69]. Die rhomboedrische Einheitszelle¹¹ hat eine Kantenlänge von 3,96 Å und einen eingeschlossenen Winkel von 89,3° (α -Phase) [70]. Durch Temperaturerhöhung bilden sich nacheinander zwei weitere Phasen aus [71]. Bei etwa 1100 K findet der Übergang in die β -Phase statt, deren genaue Kristallstruktur Gegenstand intensiver Diskussion ist¹². Jedoch deuten die meisten Experimente auf eine zentrosymmetrische Struktur hin, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die β -Phase paralelektrisch ist und somit die Curie-Temperatur von BiFeO_3 1100 K beträgt. Die γ -Phase besitzt kubische Symmetrie und bildet sich bei 1204 K aus. Da für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente die α -Phase relevant ist, wird im Folgenden die Diskussion darauf beschränkt.

Abbildung 2.8(a) zeigt die rhomboedrisch verzerrte quasi-kubische Einheitszelle von BiFeO_3 (aus [72]). Die ferroelektrische Polarisierung ist in eine der 8 möglichen $\langle 111 \rangle$ -Richtungen orientiert [73]. Die damit einhergehende Verzerrung führt zu Verspannungen im Gitter und es können 4 verschiedene ferroelastische Domänen unterschieden werden. Auch die magnetische Ordnung ist eng an die jeweilige elektrische Polarisierung gekoppelt [74]. BiFeO_3 ist ein Antiferromagnet vom G-Typ, d.h. die magnetischen Momente nächst-benachbarter Fe^{3+} -Ionen sind antiparallel zueinander ausgerichtet [75]. Im Einkristall liegen die magnetischen Momente in einer der $\{121\}$ -Ebenen und in dünnen Filmen in der zur elektrischen Polarisierung senkrechten (111)-Ebene. Die antiferromagnetische Ordnung löst sich bei einer Néel-Temperatur von 640 K auf [69]. Jedoch gibt es temperaturabhängig noch weitere magnetische Phasen für Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur. Es wird sogar die Existenz einer ferromagnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen [76] und eines Spin-Glaszustands [77,78] diskutiert.

In BiFeO_3 -Einkristallen ist der lokalen antiferromagnetischen noch eine langreichweitige Ordnung in Form einer Spinspirale mit einer Periode von 64 nm überlagert [79]. Deren Ausbreitungsvektor \vec{q} ist senkrecht zur elektrischen Polarisierung orientiert [74]. Für eine spontane Polarisierung in $[111]$ -Richtung liegt \vec{q} in der (111)-Ebene und weist in eine der drei möglichen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. In Abb. 2.8(b) ist exemplarisch eine Spinspirale, die sich in der $[-110]$ -Richtung ausbreitet, dargestellt. Die langen Pfeile repräsentieren die magnetischen Momente, wobei die helleren und dunkleren Pfeile jeweils den Momenten benachbarter magnetischer

¹¹Alternativ wird zur Strukturbeschreibung eine hexagonale Einheitszelle gewählt, die 6 BiFeO_3 -Einheiten enthält. Dabei ist die hexagonale c-Achse parallel zur Raumdiagonalen der rhomboedrischen Zelle orientiert [69].

¹²Einen Überblick über die Ergebnisse der verschiedenen Strukturuntersuchungen geben Catalan und Scott [27].

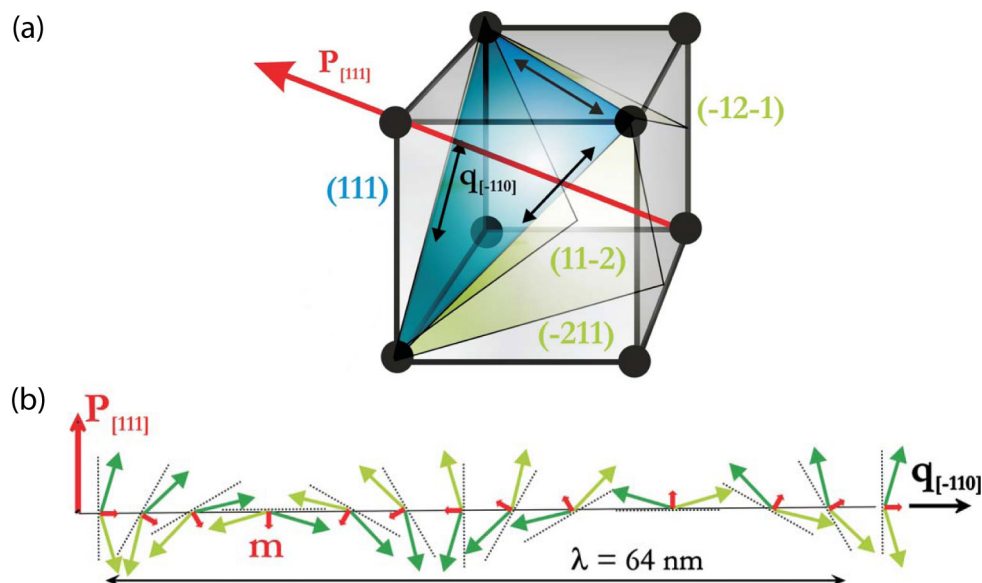


Abb. 2.8: (a) Schematische Darstellung der rhomboedrisch verzerrten Einheitszelle eines BiFeO₃-Einkristalls. Die elektrische Polarisation verläuft entlang der Raumdiagonalen und hier konkret in [111]-Richtung. Die magnetischen Momente liegen innerhalb einer der {121}-Ebenen. Die Ausbreitungsrichtung der überlagerten Spinspirale ist durch den Vektor \vec{q} gekennzeichnet, der in eine der drei möglichen $\langle 110 \rangle$ -Richtungen weist. (b) Darstellung einer vollen Periode der Spinspirale bei Ausbreitung in [-110]-Richtung ((a) & (b) aus [72]).

Ebenen entsprechen. Man erkennt, dass diese nicht exakt antiparallel zueinander ausgerichtet sind auf Grund der durch die ferroelektrische Polarisation bewirkten Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung. Das resultierende Moment ist rot gekennzeichnet. Die Summe über alle resultierenden Momente entlang einer Periode der Spinspirale ist null.

In dünnen Filmen wird die Ausbildung einer Spinspirale durch epitaktische Verspannungen unterdrückt [80]. Generell ist die Struktur dünner Filme auf Grund von Gitterfehlanspassungen verändert. Oftmals dient als Substrat SrTiO₃(001), was zu einer monoklinen Symmetrie des BiFeO₃-Films führt [81]. Außerdem gibt es für Filmdicken unterhalb 100 nm Hinweise auf eine tetragonale Struktur [27].

Die von Clark *et al.* berechnete elektronische Struktur von BiFeO₃ ist in Abb. 2.9(a) gezeigt [82]. Die Energieachse ist dabei so gewählt, dass die Oberkante des Valenzbandes bei 0 eV liegt. Die berechnete Bandlücke ist indirekt und reicht vom Γ -Bereich der Valenzbandes zum F-Punkt des Leitungsbandes. Sie beträgt somit 2,8 eV. Da jedoch das Valenzband in diesem Bereich sehr flach ist, kann eine direkte Bandlücke nicht ausgeschlossen werden. So bestimmten Ihlefeld *et al.* für gut geordnete Filme auf unterschiedlichen Substraten eine direkte optische Bandlücke mit $(2,77 \pm 0,04)$ eV [83], was in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage ist. Jedoch gibt es für polykristalline Filme auch Hinweise auf eine zusätzliche indirekte Bandlücke bei niedrigeren Energien [84,85]. Die theoretisch ermittelte Größe der Bandlücke hängt stark von der eingesetzten Methode zur Berechnung der Bandstruktur ab. So verwendeten Clark *et al.* die sog. *scree-*

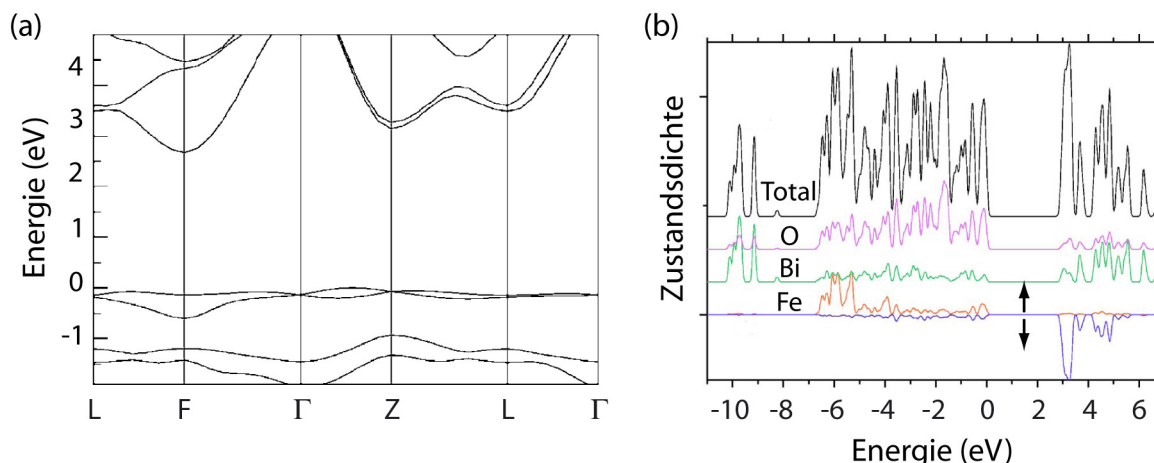


Abb. 2.9: Mittels *screened exchange*-Methode berechnete (a) Bandstruktur und (b) Zustandsdichte von BiFeO_3 (aus [82]). Es ist sowohl die gesamte als auch die elementaufgelöste Zustandsdichte gezeigt mit Unterscheidung der Spinorientierungen von Eisen.

screened exchange-Methode, während Neaton *et al.* unter Verwendung der *local spin density*-Näherung zeigen konnten, dass in Abhängigkeit vom gewählten Korrekturpotential U die Bandlücke zwischen 0,3 und 1,9 eV variiert [86].

In Abb. 2.9(b) ist die von Clark *et al.* berechnete Zustandsdichte von BiFeO_3 gezeigt. Die schwarze Kurve repräsentiert die gesamte und die darunterliegenden Kurven die elementspezifischen Zustandsdichten, wobei für Eisen die beiden möglichen Spinorientierungen unterschieden werden. Es gibt deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spinkanälen. Entsprechend Abb. 2.9(b) werden bei schwelennaher Photoemission vorwiegend Elektronen aus O-Zuständen angeregt.

2.5. Das organische Molekül α -Sexithiophen

α -Sexithiophen (6T) ist ein Oligomer, das durch Verbindung von sechs Thiophenringen jeweils an der C_α -Position entsteht. Die chemische Struktur eines einzelnen Thiophens ist in Abb. 2.10(a) dargestellt.

Es handelt sich um einen aromatischen Fünfring mit einem Schwefelatom an der Heteroposition. Bei der Verbindung dieser Monomere wird der Wasserstoff, der vor-

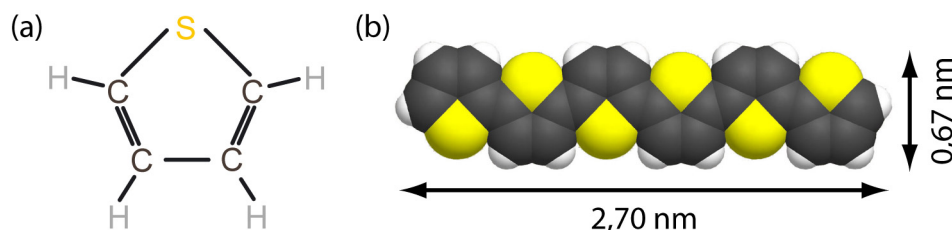


Abb. 2.10: (a) Chemische Bindungen eines Thiophenringes. (b) Kalottenmodell eines α -Sexithiophenmoleküls mit Angabe der daraus resultierenden van-der-Waals-Abmaße.

her an das C-Atom gebunden war, abgespalten. Das resultierende 6T-Molekül ist im Kalottenmodell in Abb. 2.10(b) dargestellt. Die einzelnen Atome sind hier durch ihre van-der-Waals-Radien repräsentiert. Die sich daraus ergebenden Abmessungen des gesamten Moleküls sind angegeben.

Jedes Thiophen besitzt sechs π -Elektronen, die über dem Ring lokalisiert sind: jeweils zwei aus den beiden C-Doppelbindungen und die beiden des freien Elektronenpaares des Schwefels. Bei der Oligomerisation bildet sich ein gemeinsames π -System aus, das über das gesamte Oligomer delokalisiert ist. Die damit verbundenen langreichweitigen π -Bindungen sind die Ursache für den halbleitenden Charakter von Oligothiophenen. Die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (HOMO¹³ bzw. LUMO¹⁴) beträgt für α -Sexithiophen in planarer Geometrie 2,6 eV [87]. In Analogie zum Potentialtopfproblem, verringert sich diese Differenz mit zunehmender Konjugationslänge. Die Konjugationslänge ist durch die Anzahl von Ringen bestimmt, die koplanar angeordnet sind. Nur dann überlappen die π -Orbitale benachbarter Ringe. Doch besitzen auch verschiedene Isomere mit planarer Struktur leicht unterschiedliche Energielücken, da auch cis-trans-Isomerisationen den Orbitalüberlapp beeinflussen.

In der festen Phase nehmen die 6T-Moleküle eine quasi-planare all-trans-Konformation mit einem Torsionswinkel zwischen benachbarten Ringen von unter 1° ein [88]. Zur Minimierung der Repulsion zwischen den π -Orbitalen benachbarter 6T-Moleküle im Einkristall schlugen Gavezzotti *et al.* 1991 eine Herringbone-Struktur vor [89], die experimentell durch Porzio *et al.* an polykristallinem Puder und von Horowitz *et al.* an Einkristallen bestätigt wurde [88,90]. Die Einheitszellen beider Strukturen weichen nur geringfügig voneinander ab und exemplarisch ist die monokline Einheitszelle des 6T-Einkristalls in Abb. 2.11(a) gezeigt.

Auch bei der Adsorption auf Edelmetallen ordnen sich die 6T-Moleküle bevorzugt planar an [91]. Es kommt dabei zur van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen dem 6T und dem metallischen Substrat. Auf Grund der Anwendungsrelevanz beschäftigten sich viele Arbeiten insbesondere mit dünnen 6T-Filmen auf verschiedenen Silber- und Goldeinkristalloberflächen (u.a. [92–98]). Die sich ausbildenden molekularen Überstrukturen sind das Resultat verschiedener Einflüsse: der van-der-Waals-Wechselwirkung, der sterischen Repulsion und der Wechselwirkung mit dem Substrat. Mit steigender Schichtdicke nähert sich auf Grund des geringer werdenden Einflusses des Substrats¹⁵ die molekulare Ordnung zunehmend der Kristallstruktur an.

Im Speziellen sind für die vorliegende Arbeit die Eigenschaften dünner 6T-Filme auf Ag(001) von Interesse. Duncker *et al.* beobachteten vier hochgeordnete Molekülstrukturen der 6T-Monolage, wobei die dominierende Diagonalstruktur exemplarisch in Abb. 2.11(b) im Modell dargestellt ist [97]. Die Kommensurabilität aller Strukturen und die Ausrichtung der Molekül-Längsachsen entlang der Ag(001)-Hochsymmetrierichtungen deuten auch eine vergleichsweise starke Wechselwirkung mit der Substratoberfläche hin. In drei dieser Überstrukturen liegt das 6T in all-trans-Konformation vor. In der vierten wird sogar eine trans-cis-Isomerisation

¹³Abk. des Engl. *Highest Occupied Molecular Orbital*

¹⁴Abk. des Engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

¹⁵Näheres zum Stranski-Krastanov-artigen Wachstum wird im Ausblick des Kapitels 6 diskutiert.

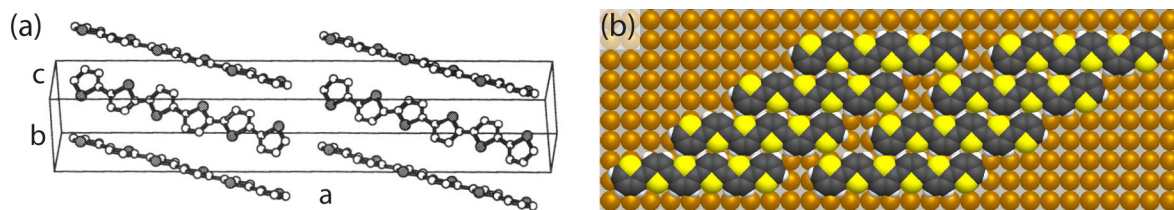


Abb. 2.11: (a) Monokline Einheitszelle eines 6T-Einkristalles (aus [88]). (b) Modell der dominierenden Molekülstruktur der 6T-Monolage auf Ag(001) (nach [97]).

zwischen dem 2. und 3. Ring der 6T-Moleküle beobachtet. In der Gasphase ist die all-trans-Konformation der Zustand niedrigster potentieller Energie und jede Umwandlung von einer trans- in eine cis-Geometrie innerhalb des Moleküls erhöht die Energie um etwa 35 meV [99,100]. Durch die Beobachtung isomerisierter Moleküle in der Monolage konnten Duncker *et al.* zeigen, dass auch bei Raumtemperatur auf einem metallischen Substrat die thermische Energie ausreicht, um Isomerisationen des 6T zu bewirken.

3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die wesentlichen, im Experiment verwendeten Komponenten erläutert. Diese umfassen die UHV-Apparatur mit den entsprechenden Präparations- und Analyseverfahren, sowie den optischen Laseraufbau, der als Photonenquelle für die PEEM-Experimente dient. Abschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben vorgestellt und auf die jeweilige UHV-Präparation eingegangen.

3.1. Beschreibung der UHV-Apparatur

Um Zugang zu den intrinsischen Eigenschaften einer Festkörperoberfläche zu bekommen, ist es notwendig diese von Verunreinigungen zu befreien und eine erneute Kontamination zu vermeiden. Dies wird erreicht durch die Präparation und anschließende Analyse der Probenoberfläche unter UHV-Bedingungen.

Die in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz gekommene kommerzielle UHV-Apparatur (Omicron NanoTechnology GmbH) ist schematisch in Abb. 3.1 gezeigt. Sie besteht aus zwei separaten Teilkammern: eine dient zur Präparation und die andere zur Analyse der Probenoberfläche. Der Probentransport zwischen den Kammern erfolgt über einen linearen Transfer ohne Unterbrechung des UHV. Beide Teilkammern werden jeweils über eine Turbomolekularpumpe mit Drehschieberpumpe als Vorpumpe, eine Ionengetterpumpe und eine Titansublimationspumpe evakuiert. Nach zweitägigem Ausheizen bei 400 K wird ein Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht. Der Druck wird dabei jeweils mit einem Ionisationsmanometer und einer Kaltkathodenmessröhre gemessen. Desweiteren steht in der Präparationskammer ein Massenspektrometer (Sensorlab, VG Quadrupoles) zur Restgasanalyse zur Verfügung. Über Feindosierventile kann gezielt Gas eingelassen werden: O_2 und Ar für präparative Zwecke und He in die Gasentladungslampe der Analysekommer zur UV-Erzeugung.

Im Folgenden werden kurz die verwendeten Präparations- und Analysemethoden vorgestellt, wobei auf das PEEM separat im nächsten Abschnitt eingegangen wird. Eine detaillierte Beschreibung der UHV-Apparatur ist bei Hagendorf zu finden [101].

3.1.1 Präparationskammer

Der Manipulator der Präparationkammer besitzt zwei Probenplätze mit verschiedenen Heizmöglichkeiten: eine Elektronenstoßheizung für Temperaturen bis zu 1700 K und eine Widerstandsheizung, die durch ihre Bornitridmantelung Proben-temperaturen bis 1200 K auch unter Sauerstoffumgebungen ermöglicht. Die Temperatur wird dabei nahe der Probe über ein Thermoelement oder von außen mit Pyrometern gemessen. Für den Temperaturbereich von 350 bis 1573 K kommt

Analysekammer

Präparationskammer

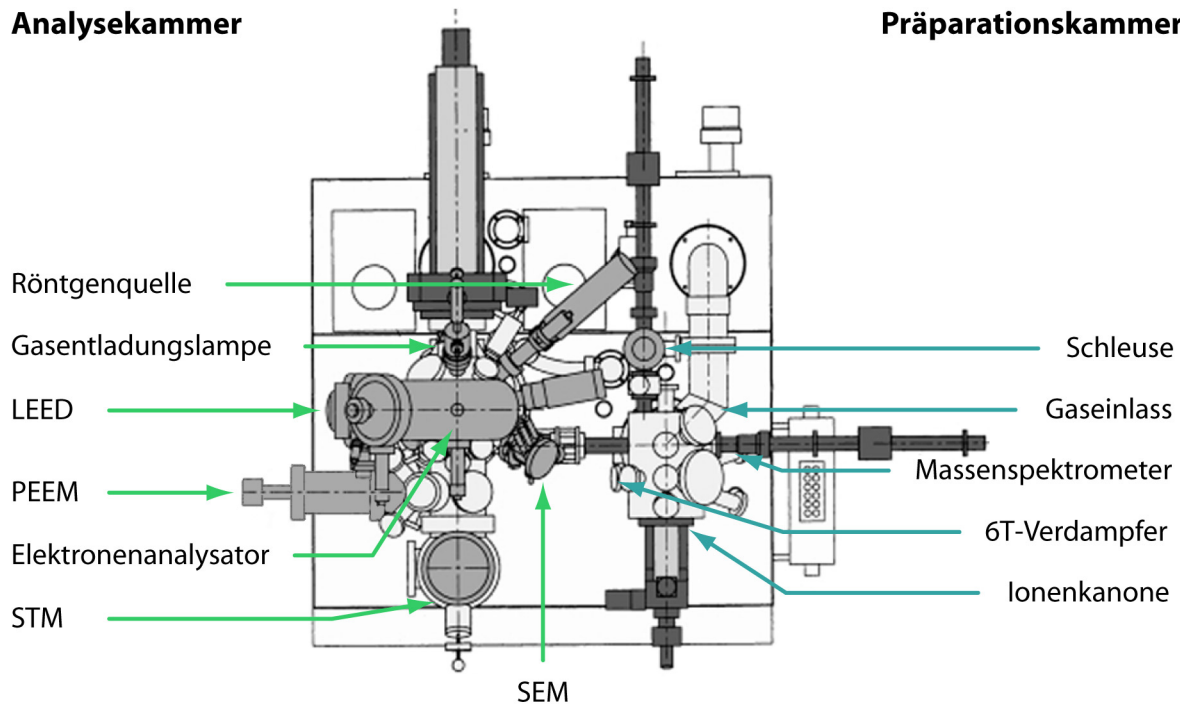


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der UHV-Kammer in der Draufsicht mit Bezeichnung der wesentlichen Komponenten (hellgrau) nach Ref. [101]. Die für den Probentransfer benötigten Elemente sind dunkelgrau dargestellt.

das IP140 (LumaSense Technologies) zum Einsatz und oberhalb von 800 K das Cyclops52 (Minolta). Zur Reinigung der Oberfläche wird die Probe unter einem Winkel zwischen 0 und 45° vor der Sputterquelle (ISE 10, Omicron) positioniert und Argonionen mit einer kinetischen Energie von bis zu 1,5 kV ausgesetzt. Zur Präparation von 6T-Filmen ist ein in der Fachgruppe entwickelter Verdampfer installiert, dessen Aufbau und Funktionsweise detailliert in Ref. [102] beschrieben ist.

3.1.2 Analysekammer

Generell sind folgende oberflächenphysikalische Methoden (zusätzlich zum PEEM) im Zuge dieser Arbeit verwendet worden: die Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED¹), die Rastertunnelmikroskopie (STM²) und die Rasterelektronenmikroskopie (SEM³).

Ein zentrales Element für XPS und UPS ist der zylindrische Sektoranalysator CSA300 (Focus GmbH), der zur Bestimmung der kinetischen Energie der Photoelektronen dient. Dessen elektrostatische Transferlinse besitzt einen Akzeptanzwinkel von maximal $\pm 13^\circ$. Nach erfolgter Energieselektion werden die Elektronen im Channeltron im Pulszählmodus detektiert. Zur exakten Bestimmung der kinetischen bzw. Bindungsenergie der Elektronen ist das Kontaktpotential zwi-

¹Abk. des Engl. *Low Energy Electron Diffraction*

²Abk. des Engl. *Scanning Tunneling Microscopy*

³Abk. des Engl. *Scanning Electron Microscopy*

schen Detektor und Probe eine wichtige Größe. Dieses kann sich durch Adsorbate, beispielsweise bei Gaseinlass oder Belüften der Apparatur, verändern. Hagedorn bestimmte vor über 10 Jahren das Kontaktpotential zu 3,0 eV [101]. Der aktuelle, mittels UPS ermittelte Wert liegt bei etwa 4,3 eV.

Zur Erzeugung der Photoelektronen wird eine Röntgenquelle (VG Microtech) und eine Gasentladungslampe (HIS 13, Focus GmbH) eingesetzt. Erstere besitzt eine Dualanode, die die Wahl zwischen Mg-K α - (1253,6 eV) und Al-K α -Strahlung (1486,6 eV) ermöglicht. Zur Erzeugung der UV-Strahlung wird die Gasentladungslampe mit He-Gas derart betrieben, dass HeI α -Strahlung (21,22 eV) dominiert.

Ein back-view LEED (SpectraLEED, Omicron NanoTechnology GmbH) dient zur Charakterisierung der langreichweitigen Ordnung der Oberfläche. Die Nahordnung im Realraum wird mittels STM (Omicron NanoTechnology GmbH) abgebildet. Hierbei ist die Tunnelspitze geerdet und ortsfest, während die Probe relativ dazu mit Hilfe eines Röhrenchenscanners in einem Bereich von $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ bei einem Hub von $1 \mu\text{m}$ rasternd bewegt wird. Alle STM-Messungen wurden mit Wolframspitzen durchgeführt, die durch elektrochemisches Ätzen hergestellt und im UHV gegläht worden sind. Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie auf einer größeren Skala steht das SEM zur Verfügung. Der Elektronenstrahl wird von einer Elektronenkanone (FEI) erzeugt und die Sekundärelektronen mit Hilfe des zylindrischen Sektoranalysators detektiert.

Auch in der Analysekammer besteht die Möglichkeit die Probe im Manipulator mit Hilfe einer Widerstandsheizung auf bis zu 1300 K zu heizen und dann in-situ-Messungen mittels XPS, LEED oder SEM durchzuführen. Zur Temperaturmessung dient neben den Pyrometern ein Thermoelement, das direkt an der Probenaufnahme angebracht ist. Die Messposition des Thermoelements ist näher an der Heizung als an der Probe selbst, d.h. die Proben temperatur wird tendenziell zu hoch bestimmt.

3.2. Charakterisierung des PEEM

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das kommerzielle IS-PEEM (Focus GmbH) verwendet, bei dem die Probenaufnahme fest mit dem eigentlichen Elektronenmikroskop verbunden ist. Die Probenhalterung ist auf zwei senkrecht zueinander angeordneten Piezostellmotoren angebracht, die in einem Bereich von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ verfahren werden können. Als Lichtquelle für die Photoemission dient das im nachfolgenden Abschnitt beschriebene Lasersystem. Desweiteren steht eine Quecksilberdampfampe mit einer maximalen Photonenenergie von 4,9 eV zur Verfügung. Diese ist direkt an einem UHV-Fenster montiert und wird über ein Federsystem optimal ausgerichtet. Direkt hinter der Probenaufnahme befindet sich ein Filament, mit dem die Probe über Wärmestrahlung auf Temperaturen bis zu 700 K geheizt werden kann. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement, das direkt an der Probenaufnahme angebracht ist. Somit unterscheidet sich die im Gleichgewicht gemessene Temperatur nur geringfügig von der tatsächlichen Proben temperatur. Eine weitere Möglichkeit die Probe zu heizen, bietet die UV-Lampe, da deren Spektrum neben den UV-Anteilen zur Photoemission auch VIS- und IR-Beiträge enthält. Die dabei erreichte Proben temperatur lässt sich jedoch nur ungenau mit dem Thermoelement bestimmen, da die UV-Lampe eine lokale

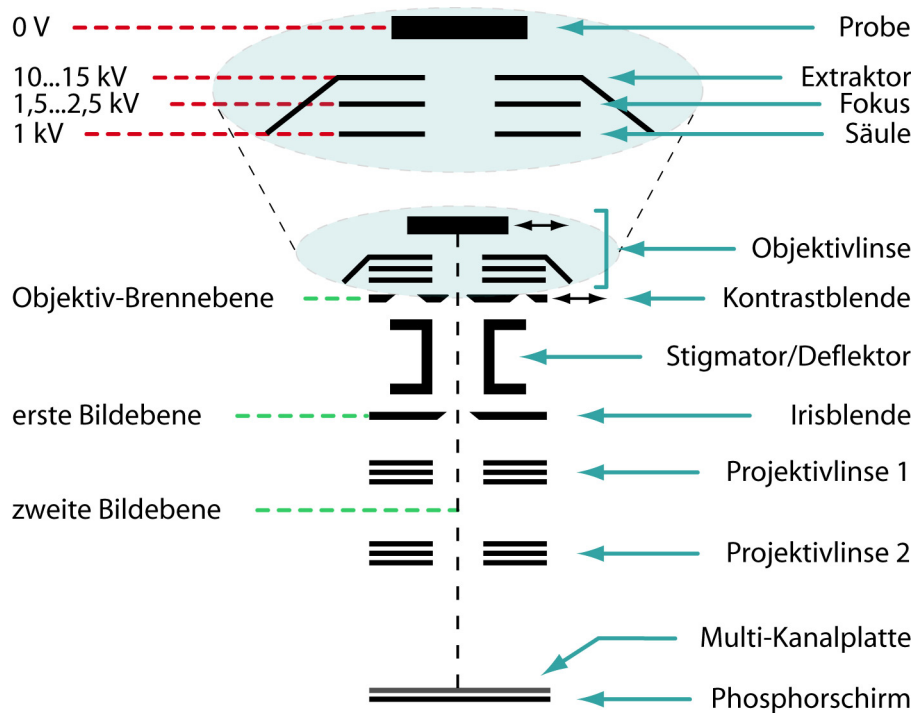


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der elektrostatischen Elektronenoptik des PEEM. Die Vergrößerung zeigt den Aufbau der Objektivlinse mit den elektrischen Potentialen der einzelnen Elektroden.

Erwärmung der Probe bewirkt und die Temperatur der Probenaufnahme davon deutlich abweicht. Es ist davon auszugehen, dass sich im Gleichgewicht bei optimal ausgerichteter Beleuchtung mit der UV-Lampe eine Probentemperatur von (420 ± 20) K einstellt. Dieser Wert wurde zum einen an Hand des beobachteten Phasenüberganges von BaTiO_3 bei 400 K festgemacht, der durch Erwärmung mit der Heizwendel reproduziert wurde. Andererseits wurde auch die thermisch bedingte Desorption von 6T herangezogen, deren kritische Temperatur mittels STM von Duncker für $\text{Ag}(001)$ auf maximal 420 K [103] und in eigenen Arbeiten für $\text{Au}(001)$ auf etwa (395 ± 8) K bestimmt wurde [98].

In Abbildung 3.2 ist schematisch die elektrostatische Elektronenoptik des PEEM dargestellt. Die Objektivlinse besteht aus vier Elektroden (siehe Vergrößerung): die auf Massepotential befindliche Probe, dem Extraktor, dem Fokus und der Säule. Auf Grund der hohen elektrischen Feldstärke zwischen Probenoberfläche und Extraktor (5 bis $8 \frac{\text{keV}}{\text{mm}}$) wird erreicht, dass auch Elektronen, die unter einem großen Winkel relativ zur Probennormalen emittiert werden, in das PEEM beschleunigt werden. Dabei ist es erforderlich, dass die Probennormale exakt parallel zur Zylinderachse der Elektronensäule ausgerichtet ist, da es sonst zu Fehlern in der Abbildung kommt⁴. Über die Fokusspannung wird die Bildschärfe eingestellt. Typische Werte liegen zwischen 1,5 und 2,5 keV. Die Säule besitzt üblicherweise ein Potential von 1 kV und alle nachfolgenden Spannungen der Elektronenoptik sind darauf bezogen. Insgesamt bewirkt die Objektivlinse eine Fokussierung des Elektronen-

⁴Eine entsprechende Justageprozedur ist im Anhang A.1. beschrieben.

strahls auf die Kontrastblende. Dabei stehen 5 diskrete Blendendurchmesser zwischen $1500 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ zur Auswahl. Diese sind auf einer Scheibe angeordnet und werden über zwei Piezomotoren ausgewählt und im Strahlengang positioniert. Die jeweils verwendete Kontrastblende dient als ein Winkel- bzw. Energiefilter, da eine kleinere Blende nur von Elektronen passiert werden kann, die unter einem kleinerem Winkel von der Probe emittiert werden. Je kleiner also die Blende gewählt wird, umso größer ist die räumliche Auflösung bei jedoch stark verringerter Transmission. Dies erfordert dann eine längere Messzeit, um die gleiche Signalstärke zu erhalten. Nahe der Kontrastblende, d.h. der rückseitigen Brennebene des Objektivs, befinden sich die Stigmatoren und Deflektoren in Form einer Oktupollinse. Sie dient zur Korrektur des Astigmatismus, der durch nicht exakt rotationsymmetrische Linsen oder durch eine leichte Verkippung der Probennormalen relativ zur Achse der Elektronenoptik entsteht. In der Ebene der Irisblende, die durch eine mechanische Drehdurchführung in ihrer Größe variiert werden kann, entsteht das erste Bild. Dieses wird von den nachfolgenden Projektivlinsen vergrößert und anschließend auf die Multi-Kanalplatte abgebildet. Die Kanalplatte wirkt als ein zweidimensionaler Elektronenvervielfacher, der die Abbildung des Messsignals auf dem dahinter befindlichen Phosphorschirm ($\varnothing 20 \text{ mm}$) ermöglicht. Das Bild wird dann mit einer CCD-Kamera (Pixelfly, PCO GmbH) in 480×640 Bildpunkte digitalisiert und an den Computer übertragen. Eine Beschreibung der in der Fachgruppe entwickelten Messsoftware SENSICAM ist Ref. [104] zu entnehmen. Für die Verwendung in Kombination mit dem PEEM waren einige Änderungen notwendig, die jedoch das prinzipielle Vorgehen bei der Datenaufnahme nicht verändern.

Die gesamte Elektronenoptik ist von einer μ -Metallabschirmung umgeben, um eine Beeinflussung der Elektronentrajektorien durch äußere Magnetfelder zu verhindern. Andere störende Einflüsse sind schwer zu vermeiden bzw. zu kompensieren. So bewirkt die chromatische Abberation, dass Elektronen, die sich nur in ihrer kinetischen Startenergie unterscheiden, auf verschiedene Punkte abgebildet werden und so das räumliche Auflösungsvermögen begrenzen. Die chromatische Abberation ist umso geringer, je kleiner die Energiedifferenz ΔE verschiedener Elektronen bezogen auf die Energie E vor Eintritt in die Elektronenoptik ist. Im Experiment wurde dies erreicht sowohl durch möglichst schwelennahe Photoanregung (ΔE klein) als auch durch möglichst hohe Beschleunigungsspannungen zwischen Probe und Extraktor (E groß). Die außerdem auftretende sphärische Abberation kann durch eine möglichst kleine Kontrastblende verringert werden, wobei jedoch bei zu kleinen Blendendurchmessern Beugungseffekte an Einfluss gewinnen. Einen anderen Ansatz wählten Tromp *et al.* bei der Konstruktion eines abberationskorrigierten LEEM⁵/PEEM-Instruments, in dem die sphärische und chromatische Abberation des Objektivs, die den größten Einfluss auf die Elektronentrajektorien besitzen, durch einen Elektronenspiegel korrigiert werden [105]. Wie bereits erwähnt, ist die Probe ein Bestandteil der Elektronenoptik und muss daher einigen Anforderungen genügen. So sollte der Neigungswinkel der Oberfläche möglichst klein sein, so dass die Probennormale etwa parallel zur optischen Achse ist. Der Probendurchmesser sollte außerdem mindestens dem Objektivdurchmes-

⁵Abk. des Engl. *Low Energy Electron Microscopy*

ser von 5 mm entsprechen, um den Einfluss störender Felder am Probenrand auf die Elektronenbahnen zu vermeiden. Desweiteren ist das gesamte elektrostatische Linsensystem auf einen Abstand zwischen Probenoberfläche und Extraktor von 1,8 mm optimiert. Leicht davon abweichende Probendicken erlauben weiterhin eine gute Abbildung im PEEM jedoch bei veränderter Vergrößerung. Darauf soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

3.2.1 FOV-Kalibrierung

Die Vergrößerung des PEEM und entsprechend der Durchmesser des Bildfeldes (FOV⁶) hängen im Wesentlichen von den Parametern des Objektivs, d.h. dem Abstand zwischen Probenoberfläche und PEEM und der Extraktorspannung U_{Ext} bezogen auf die Säulenspannung U_{Col} ab. Außerdem gehen auch die Spannungen der Projektivlinsen $\frac{P_1}{U_{Col}}$ und $\frac{P_2}{U_{Col}}$ ein. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der Vergrößerung und den Einstellungen des Objektivs ist in Abb. 3.3 auf Grundlage von Berechnungen des Herstellers für das verwendete Objektiv dargestellt.

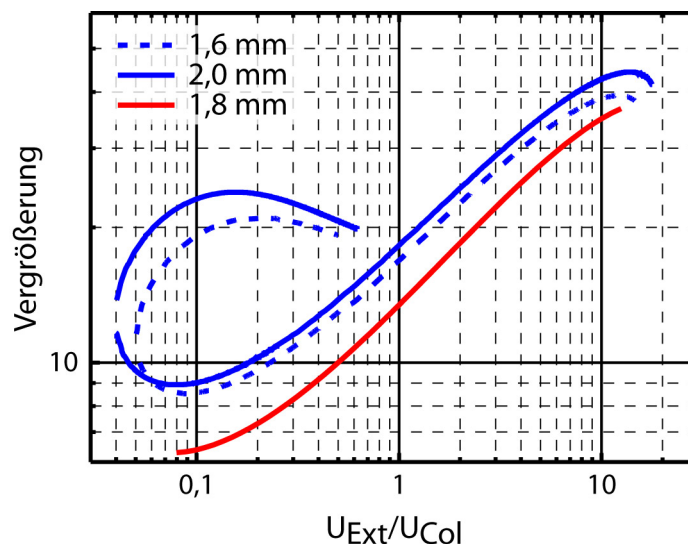


Abb. 3.3: Auf Grundlage von Potentialsimulationen berechneter Zusammenhang zwischen der Vergrößerung der Objektivlinse und der Extraktorspannung für drei verschiedene Abstände zwischen Probenoberfläche und PEEM. Zur Verfügung gestellt von Focus GmbH.

Für den Bereich zulässiger Probenabstände ($1,8 \pm 0,2$) mm ist die Vergrößerung des Objektivs für hohe Extraktorspannungen am höchsten und der Unterschied zwischen den Extremalkurven und dem Optimum beträgt ca. 30%. Deutliche Unterschiede treten jedoch bei kleinen Extraktorspannungen auf. Diese sollen hier nicht näher diskutiert werden, da auf Grund der Überlegungen des vorangehenden Abschnitts stets bei einer Extraktorspannung von $U_{Ext} = 12$ kV (bei $U_{Col} = 1$ kV) gearbeitet wurde, um eine gute räumliche Auflösung zu erhalten. So hängt die Grö-

⁶Abk. des Engl. *Field Of View*

ße des FOV für eine bestimmte Probengeometrie im Wesentlichen von den Spannungen P1 und P2 ab. Ihr Einfluss wurde im Rahmen dieser Arbeit empirisch über eine Kalibrierung des PEEM bestimmt. Hierzu wurde eine nanostrukturierte Siliziumprobe, die näher im Abschnitt A.2. des Anhangs beschrieben wird, genutzt. Der Abstand zwischen Probenoberfläche und PEEM betrug 2,0 mm. In Abb. 3.4(a) ist die Größe des FOV bei den typischen Betriebsparametern ($U_{Ext} = 12$ kV, $U_{Col} = 1$ kV) als Funktion von P1 und P2 in einem zweidimensionalen Graphen dargestellt. Prinzipiell lassen sich darin drei verschiedene Abbildungsmodi unterscheiden, die stark vereinfacht in Abb. 3.4(b) dargestellt sind. Im Ein-Linsen-Modus ① befinden sich beide Projektivlinsen etwa auf dem gleichen Potential wie die Säule, d.h. sie besitzen nur eine schwach vergrößernde Wirkung und es entsteht kein Zwischenbild. Im Gegensatz dazu ist im Zwei-Linsen-Modus ② eine Projektivlinse auf einem hohen und die andere auf einem niedrigeren Potential. Beide Linsen wirken gemeinsam wie eine zusammengesetzte Linse und es entsteht ein Zwischenbild. Man erhält deutlich höhere Vergrößerungen im Vergleich zum Ein-Linsen-Modus. Desweiteren gibt es noch den Drei-Linsen-Modus ③, bei dem an beiden Projektivlinsen eine kleine Spannung anliegt und auf Grund der jeweils großen Linsenwirkung zwei Zwischenbilder entstehen. Beim Übergang zwischen zwei verschiedenen Modi durch Veränderung von P1 oder P2 kommt es zum sog. *crossover*, bei dem alle Elektronenbahnen in einem Punkt auf dem Schirm zusammenlaufen. Dieser kündigt sich bereits durch eine Tonnen- bzw. Kissenverzerr-

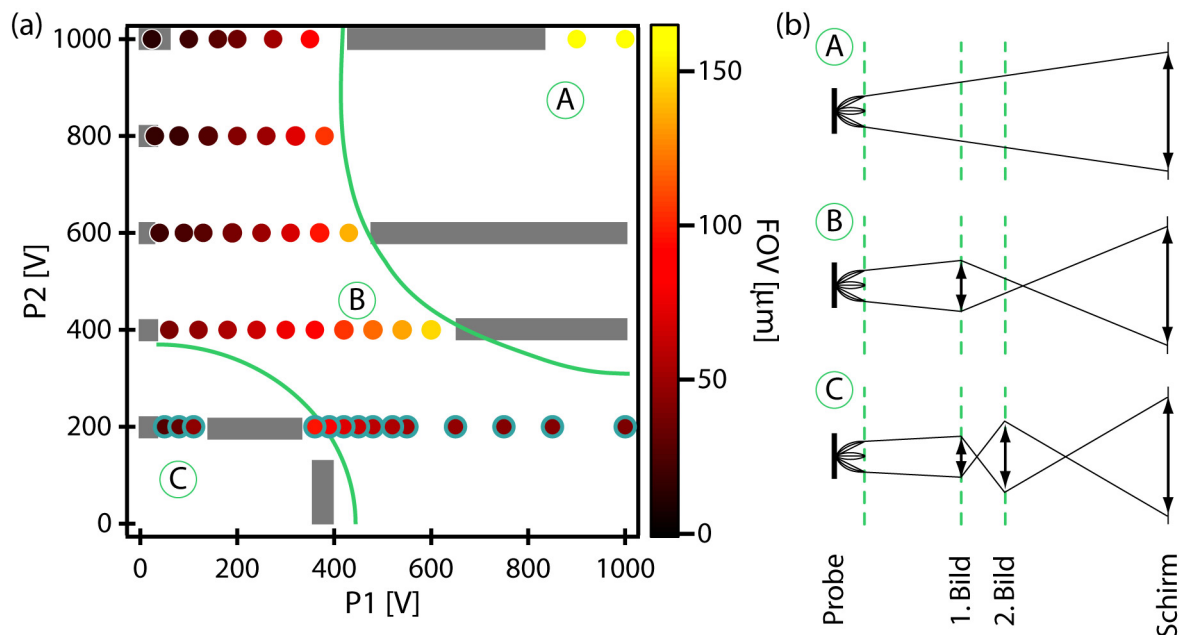


Abb. 3.4: (a) Im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Abhängigkeit der Größe des FOV von den Spannungen der Projektivlinsen P_1 und P_2 bei typischen Betriebsparametern ($U_{Ext} = 12$ kV, $U_{Col} = 1$ kV). Zur Kalibrierung diente die im Anhang A.2. beschriebene nanostrukturierte Probe mit einem Abstand zwischen Oberfläche und PEEM von 2,0 mm. Die grauen Balken markieren Bereiche starker Verzerrung in der Umgebung des Crossovers. (b) Schematische Darstellung der drei verschiedenen Abbildungsmodi, die in (a) gekennzeichnet sind.

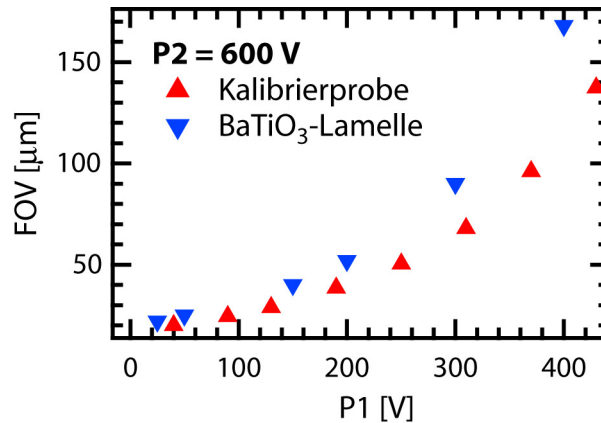


Abb. 3.5: Abhängigkeit des Durchmessers des FOV von der Spannung P1 der ersten Projektivlinse für verschiedene Abstände der Probenoberfläche vom PEEM (Kalibrierprobe: 2,0 mm; BaTiO₃-Lamellenprobe: 1,8 mm) bei $U_{Ext} = 12$ kV, $U_{Col} = 1$ kV und $P2 = 600$ V.

rung des Bildes an, die immer stärker wird bis der Crossover erreicht ist. Dementsprechend verzerrte Bereiche sind in Abb. 3.4 durch graue Balken gekennzeichnet. Auch hier ist prinzipiell eine Abbildung möglich (außer direkt am Crossover), jedoch bei starker Verzeichnung. Der Datensatz mit $P2 = 200$ V wurde bei nicht korrigierter Probenorientierung gemessen, d.h. die Probennormale war nicht exakt parallel zur Zylinderachse des PEEM ausgerichtet. Der Vergleich mit ähnlichen Datensätzen zeigt, dass die angegebenen FOV um ca. 7% zu klein sind.

Eine detaillierte Darstellung des quantitativen Zusammenhangs zwischen dem Durchmesser des FOV und den Spannungen an den Projektivlinsen ist im Anhang A.2. zu finden.

Zur Größenkalibrierung des PEEM bei dem idealen Proben-Extraktorabstand von 1,8 mm wurden die bekannten Strukturen der BaTiO₃-Lamellenprobe verwendet. Das Ergebnis ist für $U_{Ext} = 12$ kV, $U_{Col} = 1$ kV und $P2 = 600$ V für verschiedene Werte von P1 in Abb. 3.5 gezeigt und denen der Kalibrierprobe gegenüber gestellt. Wie nach Abb. 3.3 zu erwarten, ist das FOV bei einem Abstand von 1,8 mm um ca. 30 % größer als bei einem Abstand von 2,0 mm.

3.2.2 Auflösungsvermögen

Eine PEEM-Aufnahme der feinstrukturierten BaTiO₃-Lamellenprobe bei schwelennaher Anregung durch Laserlicht mit einem FOV von 22 μm und unter Verwendung der 500 μm-Kontrastblende ist in Abb. 3.6(a) gezeigt. Das Profil eines punktförmigen Partikels (Linie A) ist in Teilabb. (b) wiedergegeben. Die Anpassung der Messdaten mit einer Gaussfunktion liefert eine Halbwertsbreite von (96 ± 10) nm. In Teilabb. (c) ist das Profil einer Kante (Linie B) dargestellt. Ein gebräuchliches Kriterium zur Bestimmung des Auflösungsvermögens an Kanten ist der Abstand zwischen dem 16%- und 84%-Wert. Dieser beträgt in diesem Fall (143 ± 14) nm und stellt eine Obergrenze für die Auflösung dar. Demnach ist es durchaus möglich mit dem PEEM eine noch höhere Auflösung zu erzielen, wenn entsprechend schar-

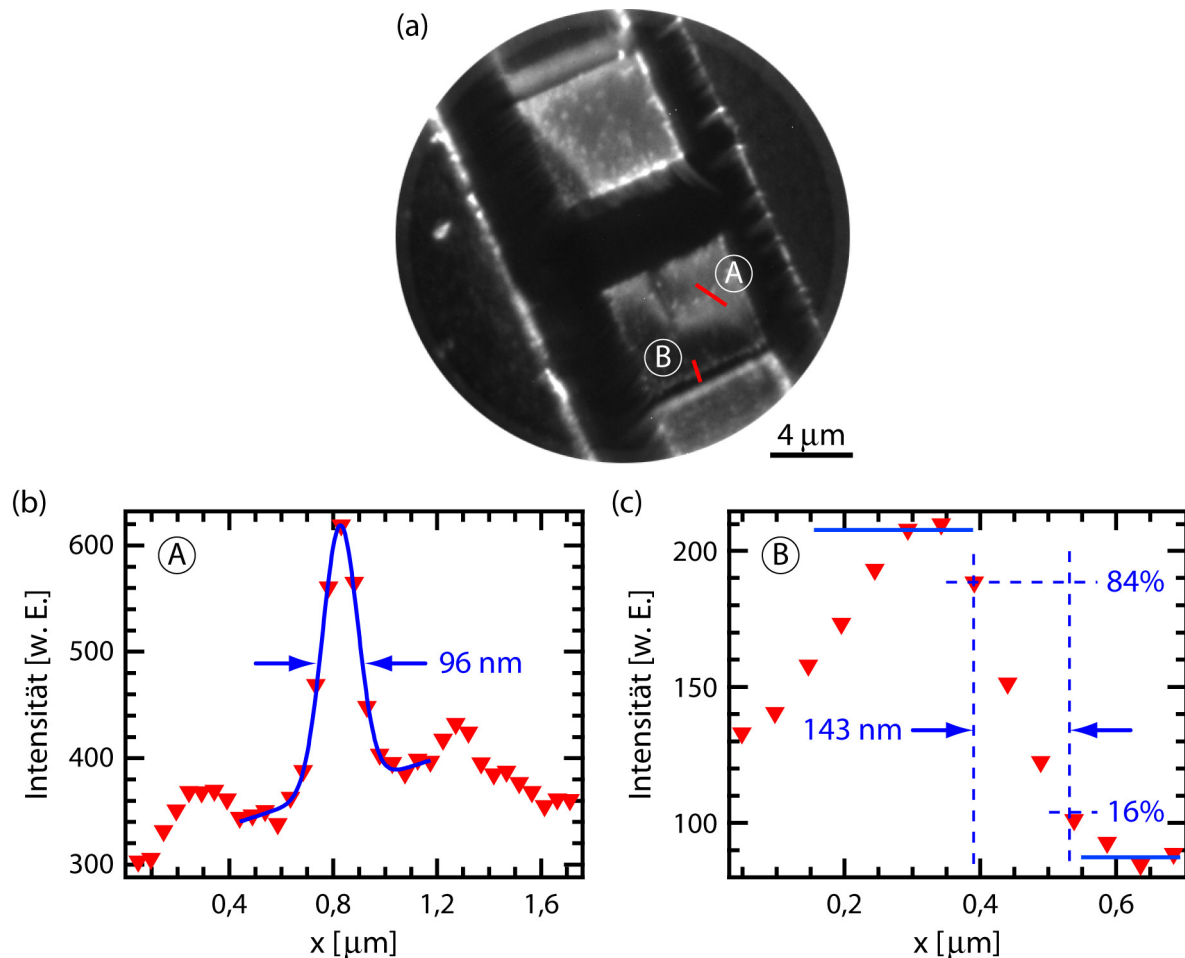


Abb. 3.6: (a) Bestimmung des Auflösungsvermögens des PEEM an Strukturen der BaTiO₃-Lamellenprobe. (b) Profil eines punktförmigen Partikels (Linie A aus (a)), der mit einer Gaussfunktion mit einer Halbwertsbreite von (96 ± 10) nm angepasst wurde. (c) Profil einer Stufenkante (Linie B aus (a)). Unter Verwendung des 84%-16%-Kriteriums ergibt sich die Obergrenze des Auflösungsvermögens zu (143 ± 14) nm.

fe Strukturen vorliegen. Derartige hochauflösende Messungen sind jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Dieser Abschnitt dient lediglich dazu, typische Werte zu diskutieren. Desweiteren ist der Einsatz einer Kamera mit mehr Bildpunkten notwendig für besser aufgelöste Messungen. Bereits bei den hier aufgeführten Beispielen wurde die Kante bzw. die Gausskurve von nur etwa 5 Bildpunkten dargestellt.

3.3. Femtosekunden-Lasersystem

Das eingesetzte Lasersystem ist in seiner Wellenlänge durchstimmbar. Es besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten: einem komplett faserbasierten Pump-laser (IMPULSE, Clark-MXR Inc.) und einem optisch-parametrischen Verstärker (NOPA⁷). Aufbau und Funktionsweise der einzelnen Elemente sind detailliert bei

⁷Abk. des Engl. *Non-collinear Optical Parametric Amplifier*

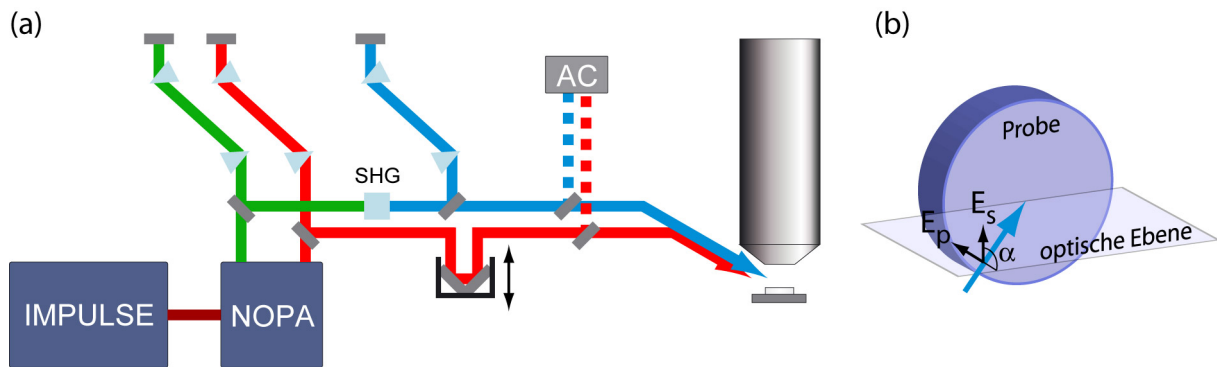


Abb. 3.7: (a) Schematische Darstellung des zeitaufgelösten Zweifarben-Photoemissionsexperiments. Der Faserlaser IMPULSE pumpt einen NOPA, der zwei von einander unabhängig durchstimmbare Strahlen erzeugt. Nach entsprechender Kompression können beide Strahlen in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt werden (nur für einen Teilarm gezeigt). Anschließend werden beide Strahlen kollinear überlagert und in das PEEM fokussiert. Der zeitliche Versatz zwischen den Pulsen beider Strahlen wird über einen motorisierten, linearen Verschiebetisch eingestellt. (b) Strahlage relativ zur Probenoberfläche mit Kennzeichnung der Komponenten des elektrischen Feldes, wobei E_p den p-polarisierten und E_s den s-polarisierten Anteil bezeichnet.

Duncker beschrieben [103]. Im Folgenden soll jedoch das Grundkonzept des Aufbaus anhand der schematischen Darstellung in Abb. 3.7(a) kurz umrissen werden, um im Anschluss daran auf für das PEEM spezifische, optische Komponenten einzugehen.

Der Oszillator des Pumplasers basiert auf einem völlig neuartigen Konzept, bei dem eine Yb-dotierte Faser direkt von einer CW⁸-Laserdiode gepumpt wird. Die dabei erzeugten ultrakurzen Pulse haben eine zentrale Wellenlänge von 1035 nm bei einer Repetitionsrate von 25 MHz. Diese wird durch den akustooptischen Modulator auf einen Wert zwischen 200 kHz und 2 MHz verringert (diese Arbeit: 1,5 MHz). Um bei der nachfolgenden Verstärkung zu hohe Energiedichten zu vermeiden, werden die Pulse zunächst in einem Strecker zeitlich verlängert und erst im Anschluss daran in drei aufeinanderfolgenden Fasern durch Pumpen mit CW-Laserdioden zu Pulsenergien von 10 μJ verstärkt. Danach werden die Pulse in einem Kompressor aus Transmissionsgittern auf eine Länge von typischerweise 220 fs komprimiert.

Der hier eingesetzte i-NOPA *duo* besteht aus zwei voneinander nahezu unabhängigen NOPA und wurde in der Gruppe von Riedle entwickelt [106]. Zunächst wird der Fundamentalstrahl des Pumplasers über einen Polarisationsfilter in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Dabei wird ein Strahl zur Weißlichterzeugung auf eine rotierende Saphirscheibe fokussiert. Der andere Teilstrahl durchläuft zwei Beta-Bariumborat-(BBO-) Kristalle, in denen jeweils die zweite bzw. dritte Harmonische (SHG⁹ bzw. THG¹⁰) erzeugt wird. Im Anschluss daran wird sowohl das Weißlicht als auch das SHG-Signal unter dem entsprechenden Phasenanpassungswinkel in

⁸Abk. des Engl. *Continuous Wave*

⁹Abk. des Engl. *Second Harmonic Generation*

¹⁰Abk. des Engl. *Third Harmonic Generation*

einen weiteren BBO-Kristall zur parametrischen Verstärkung fokussiert. Analog dazu wird das THG-Signal in einem separaten Arm zur partiellen Verstärkung des Weißlichts genutzt. Das Weißlicht weist einen sog. *chirp* auf, d.h. unterschiedliche spektrale Anteile besitzen eine unterschiedliche zeitliche Verzögerung. So wird über den zeitlichen Versatz zwischen den Pumpimpulsen und dem gechirpten Weißlicht die Ausgangswellenlänge (-photonenenergie) eingestellt in einem Bereich zwischen 620 und 990 nm (1,3...2,0 eV) für den SHG-gepumpten Arm bzw. zwischen 440 und 990 nm (1,3...2,8 eV) für den THG-gepumpten Arm [106]. Im zentralen spektralen Bereich betragen die Pulsenergien 75 bzw. 200 nJ. Durch den Aufbau als nichtkollinearen OPA, d.h. der Weißlicht- und der Pumpstrahl treffen unter einem Winkel in den nichtlinearen Kristall, wird eine zeitliche Verbreiterung der Pulse, die nicht komprimierbar ist, vermieden [107]. Die beim Durchlaufen der Komponenten des NOPA (z.B. der verschiedenen Linsen) erzeugte Gruppengeschwindigkeitsdispersion wird für beide Strahlen in zwei separaten Quarzglas-Prismenkompressoren kompensiert. Das Prinzip beruht darauf, dass das erste Prisma eine Zerlegung des Lichts in seine spektralen Komponenten bewirkt, die von dem zweiten identischen Prisma wieder aufgehoben wird. So wird erreicht, dass auf der Strecke zwischen beiden Prismen die kurzwelligen Anteile des Pulses einen kürzeren Weg zurücklegen als die langwelligen und somit die Phasenverschiebung zwischen verschiedenen spektralen Komponenten verringert wird. Dabei werden typischerweise Pulslängen von 20 bis 30 fs erzielt.

Die beiden komprimierten NOPA-Strahlen können direkt für PEEM-Experimente verwendet werden. Da die Austrittsarbeiten der in dieser Arbeit verwendeten Proben jedoch einige eV betragen, wurde für 1PPE-Experimente entweder der THG- oder der SHG-gepumpte Arm in einem zusätzlichen BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Dabei kamen jeweils BBO-Kristalle vom Typ I zum Einsatz mit einem Winkel θ von 30° und einer Dicke von 0,1 oder 0,2 mm, je nach Anforderung an die Effizienz und die Länge der Pulse. Anschließend wurden die Pulse in einem weiteren Prismenkompressor zeitlich komprimiert. Die Effizienz aller nichtlinearen Prozesse, d.h. sowohl im NOPA als auch nachfolgend, hängt neben der Dicke des BBO auch von der elektrischen Feldstärke des Lichts im nichtlinearen Medium ab. Diese ist maximal, wenn die Pulse so kurz wie möglich sind und der Strahl maximal fokussiert ist. Letzteres wird durch entsprechende Fokussierspiegel bzw. -linsen (NOPA) erreicht und erfordert anschließend stets eine Kollimierung des Strahls.

Für zeitaufgelöste Experimente mit einem UV-Pumpstrahl und einem IR-Abfragestrahl wird der THG-Arm frequenzverdoppelt und der infrarote SHG-Arm über einen automatisierten linearen Verschiebetisch geleitet, um den zeitlichen Versatz zwischen den beiden Strahlen einzustellen. Die Charakterisierung der Pulse im infraroten und sichtbaren Bereich erfolgt direkt mit Hilfe eines kommerziellen dispersionsfreien Autokorrektors (NOPA-pal, Clark MXR Inc., [108]) und ermöglicht so die optimale Einstellung der Prismenkompressoren. Im Gegensatz dazu erfolgt die Analyse und Optimierung der UV-Pulse über die Kreuzkorrelation zwischen dem UV- und IR-Strahl.

Abschließend werden alle Strahlen auf dem Lasertisch so justiert, dass sie exakt im gleichen Punkt und auch in der gleichen Richtung auf das Periskop treffen, mit dem der Höhenversatz zwischen dem optischen Tisch und dem PEEM über-

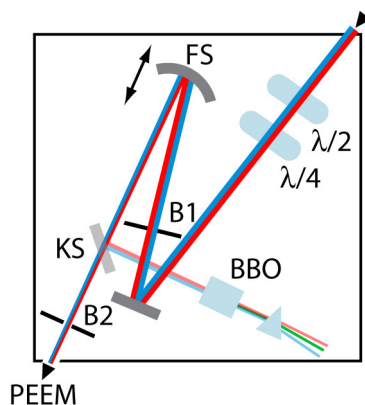


Abb. 3.8: Optischer Aufbau unmittelbar vor Eintritt der Strahlen durch das UHV-Fenster ins PEEM. Während über die beiden Verzögerungsplatten die Polarisation des Lichts eingestellt wird, ermöglicht das Blendensystem (B_1 , B_2) ein zuverlässiges Finden des Strahls im PEEM. Nach Fokussierung des Strahls bzw. der Strahlen mit Hilfe des beweglichen Fokussierspiegels (FS, $f = 250$ mm) können für Zweifarben-Experimente über den Klappspiegel (KS) die Strahlen in einen BBO-Kristall zur Justage des zeitlichen Überlapps geleitet werden.

wunden wird. So ist gewährleistet, dass von diesem Punkt an alle Strahlen den gleichen Weg durchlaufen. Unmittelbar vor dem UHV-Fenster des PEEM ist eine Lochrasterplatte angebracht, deren optische Komponenten in Abb. 3.8 dargestellt sind. Direkt nachdem der Strahl vom Periskop kommend die Lochrasterplatte erreicht, durchläuft er eine $\frac{\lambda}{2}$ - und eine $\frac{\lambda}{4}$ - Verzögerungsplatte. Diese wurden jeweils zur verwendeten Photonenenergie passend gewählt. Für Experimente mit hohen Anforderungen an die Pulslänge kamen stets Verzögerungsplatten nullter Ordnung zum Einsatz, wohingegen bei 1PPE-Experimenten auch die dickeren Achromaten verwendet wurden. Die Verzögerungsplatten dienen zur Einstellung der linearen bzw. zirkularen Polarisation des Lichts. Sofern es nicht anderslautend vermerkt ist, ist der Strahl stets p-polarisiert. Danach wird der Strahl über ein Blendensystem zentral auf den Fokussierspiegel und das UHV-Fenster justiert. Dies vereinfacht das Finden des Strahls im PEEM erheblich. Der Fokussierspiegel ist auf einem linearen Verschiebetisch montiert, worüber der Strahldurchmesser auf der Probe variiert werden kann. Der Klappspiegel vor dem UHV-Fenster wird in den Strahlengang gebracht, um den räumlichen und zeitlichen Überlapp zwischen zwei Strahlen zu suchen. Dazu befindet sich ein BBO-Kristall in genau dem gleichen Abstand vom Fokussierspiegel wie im eigentlichen Experiment die Probe. Auch hier handelt es sich um einen BBO-Kristall vom Typ I mit einem Winkel θ von 42° und einer Dicke von 0,1 bzw. 0,2 mm. Die zwischen den beiden Strahlen erzeugte Summen- bzw. Differenzfrequenz hat eine unterschiedliche Ausbreitungsrichtung verglichen mit den beiden ursprünglichen Strahlen. Auf Grund des begrenzten Platzes wird zusätzlich ein Prisma zur spektralen Aufspaltung eingesetzt, um das Überlappsignal besser ausmachen zu können. Nach Abschluss der Justage wird der Klappspiegel aus dem Strahlengang genommen und der Strahl

durch ein 3,3 mm dickes Quarzglas-UHV-Fenster¹¹ (Lewvac) auf die Probe fokussiert. Der Polarwinkel des einfallenden Strahls ist dabei auf Grund der Extraktor-geometrie des PEEM zu 65° festgelegt. In Abbildung 3.7(b) ist die Strahlage relativ zur Probenoberfläche schematisch dargestellt. Zusätzlich sind auch die Komponenten des elektrischen Feldes gekennzeichnet, wobei E_p den Anteil senkrecht zur optischen Ebene (p-Polarisation) und E_s den Anteil innerhalb der optischen Ebene (s-Polarisation) bezeichnet.

Mit dem beschriebenen Aufbau wird die Probe nicht homogen beleuchtet. Es liegt näherungsweise eine zweidimensionale Gauss-Verteilung entsprechend der Intensitätsverteilung des Laserstrahls vor. Dieser Einfluss kann verringert werden, in dem der Laserspot auf der Probe deutlich größer als das FOV (mind. Faktor 2 bis 3) gewählt wird. Dies ist für 1PPE- (und auch 2PPE-) Experimente bei ausreichend hoher Leistung kein Problem. Ist die Laserleistung zu gering, wird der Strahl entsprechend stärker fokussiert und durch Rastern über den untersuchten Proben-ausschnitt eine homogene Beleuchtung erreicht. Dazu ist der Fokussierspiegel auf einem Piezokippsystem (PSH 1A, piezोजना GmbH) angebracht, dessen zwei aktive Piezoaktuatoren den Spiegel um zwei Achsen unabhängig um maximal 1 mrad verkippeln können. Auf beide Aktuatoren werden jeweils Sinussignale gegeben, die sich nur leicht in ihrer Frequenz unterscheiden. Der Strahl beschreibt dann auf der Probe Lissajous-Figuren und nach einer Periode ist der Probenausschnitt etwa homogen abgerastert.

3.4. Probenpräparation

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Proben und die jeweils angewendete Oberflächenpräparation beschrieben werden. Dabei orientiert sich die Reihenfolge an der Gliederung des Ergebnisteils dieser Arbeit.

3.4.1 BaTiO₃(001)

Der BaTiO₃(001)-Einkristall (TBL Kelpin) ist einseitig poliert und (5×5) mm² groß bei einer Dicke von 1 mm. Der Kristall wurde seitlich mit einer Diamantfadensäge geschlitzt und zwischen zwei Wolfram-Drähten (Ø 0,4 mm) eingespannt, so dass der Kristall an den Tantal-Probenhalter angedrückt wird. Die Wahl reiner Metalle mit hohem Schmelzpunkt für die Probenhalterung erlaubt Präparationen bei hohen Temperaturen und unter relativ hohem O₂-Partialdruck, ohne dass Verunreinigungen aus dem Probenträger freigesetzt werden oder dieser schnell spröde wird und bricht. Die Probenhalterung ist in Abb. 3.9(a) abgebildet und bestimmt den Abstand zwischen Probenoberfläche und PEEM zu 1,7 mm.

Die Präparation der BaTiO₃(001)-Oberfläche orientiert sich im Wesentlichen an den systematischen Untersuchungen von Hagendorf [101]. Durch Heizen des neuen Kristalls im UHV bei etwa 1370 K werden zunächst O₂-Leerstellen erzeugt und der ursprünglich undotierte, isolierende Kristall wird leitfähig [109]. Dies ist

¹¹Bei einigen der Experimente wurde ein 2 mm dickes MgF-UHV-Fenster verwendet, welches wegen zu hoher Leckrate ausgetauscht wurde. Bei den verwendeten Photonenenergien konnten keine Unterschiede in den optischen Eigenschaften beider Fenster festgestellt werden.

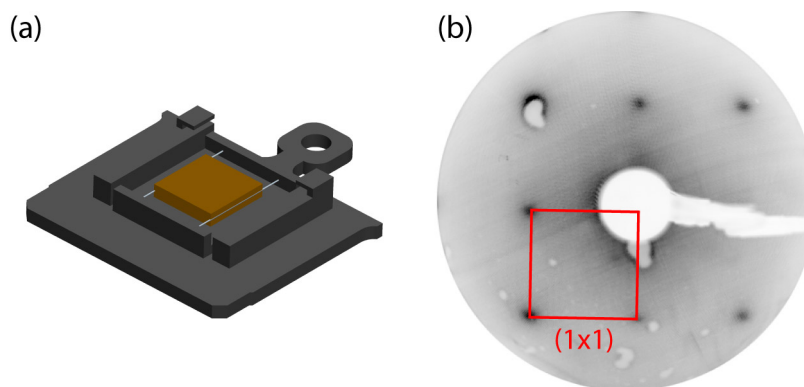


Abb. 3.9: (a) Halterung des BaTiO₃(001)-Einkristalls und (b) LEED-Bild bei einer Elektronenenergie von 60 eV mit rot eingezeichneter Einheitszelle.

deutlich an der fehlenden Aufladung im XPS zu erkennen, die bei Isolatoren zu einer Verschiebung sämtlicher Peaks des Spektrums zu größeren Bindungsenergien führt. Außerdem ändert sich die Kristallfärbung von ursprünglich gelblich-durchsichtig zu goldbraun. Nach dieser anfänglichen Präparation wurde die Oberfläche routinemäßig durch streifendes Sputtern (10 Min., $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Ar⁺), O₂-Heizen (20 Min., $1 \cdot 10^{-5}$ mbar O₂, 1000 K) zur Reoxidation der Probe und kurzzeitiges UHV-Heizen auf 1370 K zur Verbesserung der Oberflächenordnung präpariert. Diese Präparation liefert eine gut geordnete Oberfläche. Das entsprechende Beugungsbild ist in Abb. 3.9(b) zu sehen. Es zeigt eine (1×1)-Struktur mit einem Gitterparameter von $(4,00 \pm 0,08)$ Å. Die quantitative Auswertung der XPS-Daten liefert eine Ba : Ti : O-Zusammensetzung der Oberfläche von 1,0 : 1,0 : 3,3. Dies spiegelt im Rahmen der Genauigkeit von 10 % die korrekte Zusammensetzung wider. Desweiteren sind keine Verunreinigungen nachweisbar. Die im UPS vermessene Valenzbandstruktur weist ebenfalls alle von Hagendorf für den schwach reduzierten Kristall beschriebenen Charakteristika auf [101].

3.4.2 BiFeO₃(001)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene BiFeO₃(001)-Einkristalle untersucht, die beide von Dr. Marin Alexe am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle gewachsen und einseitig mit optischer Genauigkeit poliert wurden. Die Proben wurden jeweils auf einer 1,5 mm dicken Erhöhung eines Edelstahl-Probenhalters mit Leitsilber befestigt, was zu einem Abstand zwischen Probenoberfläche und PEEM von 2,0 mm führt. Die Erhöhung besteht entweder aus Silizium-Plättchen oder der in Abb. 3.10(a) gezeigten Edelstahlplatte. Diese ist durch eine Schraube am eigentlichen Probenhalter befestigt und erlaubt nach Lösen der Schraube eine beliebige Orientierung der Probe. Die in Abb. 3.10(b) gezeigte Probe ist $(1,2 \times 1,0)$ mm² und die andere $(1,0 \times 0,8)$ mm² groß. Auf Grund dieser geringen Größe und der auftretenden Randeffekte im PEEM ist der messbare Bereich verglichen mit dem anderer Proben klein.

Die beiden Proben wurden zunächst im UHV bei ca. 980 K geheizt, bis kein merkliches Ausgasen des Leitsilber-Lösungsmittels mehr festgestellt werden konnte. Ei-

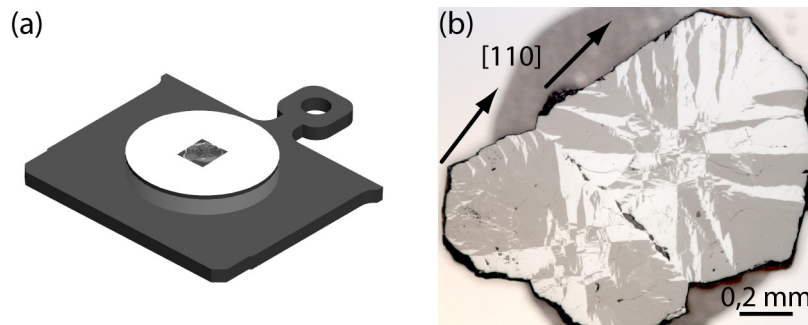


Abb. 3.10: (a) Probenhalterung der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Einkristalle. (b) Polarisationsmikroskopische Abbildung einer der beiden Kristalle (zur Verfügung gestellt von M. Alexe). Man beachte, dass dieser Kristall aus zwei Teilkristalliten besteht, die sich leicht in ihren Hochsymmetrierichtungen unterscheiden.

ne saubere Oberfläche wird durch streifendes Sputtern (10 Min., $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Ar^+ , $1,7 \mu\text{A}$) und O_2 -Heizen (20 Min., $1 \cdot 10^{-6}$ mbar O_2 , 900 K) erzeugt. Beim Vergleich verschiedener Präparationen stellte sich heraus, dass die Kontraste im PEEM größer sind, wenn die Probe im Anschluss für weitere 2 Minuten im UHV geheizt wird.

Nach dieser Präparation zeigen die XPS-Spektren keine Kohlenstoff- oder andere Verunreinigungen. Auf Grund der geringen Probengröße und dem dementsprechend geringen Signal ist eine quantitative Auswertung der Zusammensetzung der Proben schwierig. Es ist jedoch deutlich der Trend zu erkennen, dass der Bismutgehalt der Oberfläche mit andauerndem Heizen geringer wird. Dies liegt zum einen darin begründet, dass der Dampfdruck von Bi_2O_3 höher ist als der von Fe_2O_3 . Außerdem ist Bi_2O_3 bei hohen Temperaturen nicht mehr stabil. Es zerfällt in seine Komponenten, die gasförmig den Kristall verlassen. Eine Untersuchung der Oberflächenordnung mittels LEED wird dadurch verhindert, dass beide Proben in dem Energiebereich zwischen 40 und 150 eV Aufladungen zeigen.

3.4.3 Sexithiophen/Ag(001)

Ag(001)-Einkristall

Der 2 mm dicke Ag(001)-Einkristall (MaTeck GmbH) mit einem Durchmesser von 12 mm ist einseitig poliert mit einer Rauigkeit kleiner als $0,03 \mu\text{m}$ bei einem Fehlwinkel kleiner $0,1^\circ$. Der Kristall ist in eine genauso große Vertiefung in den Edelstahlprobenhalter eingelassen und durch an die Mantelfläche angeschweißte Drähte am Probenhalter befestigt. Bei dieser Art der Halterung ergibt sich ein Abstand zwischen Probenoberfläche und PEEM von 1,8 mm.

Die Oberflächenpräparation besteht aus mehreren Sputter-Heiz-Zyklen. Dabei werden die obersten Schichten der Probe durch das Sputtern (20 Min., 45° , $5 \cdot 10^{-6}$ mbar Ar^+ , $3,8 \mu\text{A}$) abgetragen. Die dadurch erzeugten Defekte im Kristallgitter werden durch UHV-Heizen (10 Min., 630 K) wieder ausgeheilt und eingetragene Verunreinigungen segregieren an der Oberfläche. Diese werden durch anschließendes Sputtern entfernt. Die Reinheit und Ordnung der Oberfläche wurde abschließend mit XPS und LEED überprüft. Außerdem wurde mit Hilfe von UPS die Austrittsarbeit

bestimmt, da bereits geringe Abweichungen auf Verunreinigungen hindeuten.

Präparation der 6T-Schichten

Die 6T-Moleküle wurden auf die saubere Ag(001)-Oberfläche durch Sublimation aus einer Knudsenzelle aufgebracht. Dazu wird diese für ca. 20 Minuten bei 485 K gehalten, um zu gewährleisten, dass die gesamte Zelle sich gleichmäßig aufwärmt und die Sublimationsrate sowohl ausreichend hoch als auch konstant ist. Eine Temperaturstabilität des Verdampfers von unter 0,5 K wird durch den Aufbau der Heizung und den Einsatz der Wasserkühlung erreicht. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Ref. [102].

Die aufgedampften Schichten wurden mit STM, UPS und XPS charakterisiert und die Schichtdicke durch Vergleich mit den von Duncker *et al.* beschriebenen molekularen Strukturen der ersten Monolage kalibriert [97].

4 Ferroelektrische Domänen von $\text{BaTiO}_3(001)$

Zu Beginn dieses Kapitels wird ein kurzer Überblick über Arbeiten, die sich im Speziellen mit den ferroelektrischen Eigenschaften von BaTiO_3 -Oberflächen beschäftigen, gegeben. Anschließend wird gezeigt, dass Laser-PEEM eine geeignete Methode ist, um die ferroelektrische Domänenstruktur von BaTiO_3 abzubilden. Dabei können drei Domärentypen an Hand ihrer Photoemissionsintensitäten unterschieden werden: Domänen mit einer nach innen, nach außen oder in der Oberflächenebene orientierten Polarisation. Ein entsprechendes Modell für den Kontrastmechanismus im PEEM wird anschließend diskutiert und mit photonenergieabhängigen Messungen der Photoemission verschiedener Domänen untermauert. Anschließend wird gezeigt, dass trotz der Formanisotropie der ferroelektrischen Phase keine Unterschiede in der Abhängigkeit der Photoemission von der Polarisation des Laserlichts für unterschiedliche Domänen beobachtet werden können. Im Anschluss an diese Diskussion der Domänenstruktur bei Raumtemperatur werden Heizexperimente vorgestellt, bei denen auch oberhalb des Curie-Punktes eine spezifische Oberflächendomänenstruktur beobachtet wird. Diese lässt sich mit Hilfe von ab-initio-Rechnungen dadurch erklären, dass die tetragonale Verzerrung der parallel- und antiparallel polarisierten Domänen durch eine ionische Oberflächenrelaxation auch oberhalb des Phasenübergangs stabilisiert wird. Abschließend werden in einem kurzen Ausblick bisherige Vorarbeiten zu Schaltexperimenten der ferroelektrischen Domänen vorgestellt.

4.1. Einleitung

Es bestehen wesentliche Unterschiede in den Eigenschaften des Volumens und der Oberfläche von Festkörpern. Die besonderen Eigenschaften von Ober- bzw. Grenzflächen werden zum Beispiel in Halbleiterelementen wie Transistoren oder Solarzellen seit Jahrzehnten industriell genutzt. Im Gegensatz dazu hat man sich bei der Erforschung oxidischer Materialien bisher auf deren vielfältige Volumeneigenschaften konzentriert. Dies wurde beispielsweise durch die Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleitfähigkeit in dem Ba-La-Cu-Oxidsystem durch Bednorz und Müller oder auch des kolossalen Magnetowiderstands von $\text{Nd}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{MnO}_3$ durch Kusters *et al.* stark voran getrieben [110,111]. Seit in der jüngeren Vergangenheit das kontrollierte Wachstum hochgeordneter Oxidfilme gelang, beschäftigen sich zunehmend Arbeiten mit den Phänomenen an den Grenzflächen dieser hochkorrelierten Materialien. So konnte beispielsweise die Existenz eines quasi-zweidimensionalen Elektronengases im Bereich der Grenzfläche der beiden Isolatoren LaAlO_3 und SrTiO_3 durch Ohtomo und Hwang und vor wenigen Monaten

sogar an der Vakuumgrenzfläche von SrTiO₃ durch Santander-Syro *et al.* nachgewiesen werden [112,113]. Solche einzigartigen elektronischen Strukturen bieten vielfältige Möglichkeiten für den zukünftigen Einsatz wie kürzlich von Mannhart *et al.* vorgestellt wurde [114]. Neben den elektronischen Eigenschaften kann natürlich auch die Funktionalität der Oxide wie die Ferroelektrizität auf neue Weise an geeigneten Grenzflächen genutzt werden. So besitzen beispielsweise Tunnelübergänge mit einer dünnen ferroelektrischen Barrierenschicht vier logische Zustände, was von großem Interesse in der Datenspeicherung ist [24]. Außerdem sind Schichtsysteme, die aus einer Abfolge dünner magnetischer und ferroelektrischer Schichten bestehen, sehr vielversprechende Multiferroika [21]. Zur deren Erforschung werden bevorzugt Ferroelektrika mit Perowskitstruktur verwendet und allem voran BaTiO₃ als einer der prominentesten Vertreter.

Seit der Entdeckung der Ferroelektrizität von BaTiO₃ wurden dessen Volumeneigenschaften intensiv untersucht [115]. Jedoch wurden bereits in den ersten Arbeiten Unterschiede zwischen den ferroelektrischen Eigenschaften des Volumens und der Kristalloberfläche festgestellt. Anliker *et al.* führten dielektrische Messungen und Röntgen- bzw. Elektronenbeugungsexperimente an verschiedenen großen BaTiO₃-Partikeln durch und fanden eine Größenabhängigkeit der ferroelektrischen Eigenschaften. Diese wurde auf eine tetragonale Oberflächenschicht, die über einen weiten Bereich temperaturunabhängig ist, zurückgeführt [31]. Nur ein Jahr später erklärte Känzig diese Beobachtung durch eine oberflächennahe Raumladungszone. Die in dieser erzeugte Sättigungspolarisation bewirkt Verspannungen in den obersten Schichten, die auch oberhalb des Curiepunktes erhalten bleiben können [116]. Die Beobachtung von Anomalien in Schaltexperimenten durch Merz *et al.* wurden erstmals von Drougard und Landauer durch das Modell des sog. *dead layer* erklärt, welches von zahlreichen anderen Gruppen aufgegriffen und verfeinert wurde [117,118]. Im Wesentlichen geht dieses Modell von einer dünnen Schicht nahe der Ober- bzw. Grenzfläche aus, die weniger stark polarisiert ist und eine verringerte Dielektrizitätszahl verglichen mit dem Volumen aufweist. Der mikroskopische Ursprung dieses *dead layer* wird noch immer intensiv diskutiert (u.a. [119–121]). Eine genaue Strukturaufklärung ist mit dem PEEM zwar nicht möglich, jedoch erlaubt seine hohe Oberflächenempfindlichkeit die Untersuchung des Signals der obersten Lagen des BaTiO₃-Kristalls. Bereits in den frühen 1970er Jahren konnten LeBihan *et al.* zeigen, dass die ferroelektrischen Domänen von BaTiO₃ einen Kontrast im PEEM bewirken [122]. Auch in diesen Experimenten war oberhalb der Curie-Temperatur noch eine Domänenstruktur zu beobachten. Dabei wurden die Proben keiner speziellen UHV-Präparation unterzogen, sondern durch Polieren, Ar⁺-Beschuss oder auch chemisches Ätzen präpariert. Mittels Augerelektrovenspektroskopie konnten Verunreinigungen der Oberflächenschicht, wie Calcium oder Fluoride, nachgewiesen werden [123]. Die gleiche Gruppe konnte auch im SEM Domänenstrukturen oberhalb des Curiepunktes sehen, was in ähnlichen Experimenten von Antoshin und Spivak allerdings nicht gelang [124–126]. Desweiteren konnten auch Kalinin *et al.* mittels SSPM¹ die ursprüngliche Domänenstruktur bei Temperaturen oberhalb des Curie-Punktes beobachten. Dabei wird der Kontrast jedoch im Laufe der Zeit kontinuierlich schwächer, da die polaren Ober-

¹Abk. des Engl. *Scanning Surface Potential Microscopy*

flächenverunreinigungen, die ursprünglich mit den elektrischen Dipolen wechselwirkten, desorbieren [127]. Anhand dieser Beobachtungen wird deutlich, wie wichtig eine definierte Präparation der BaTiO₃-Oberfläche unter UHV-Bedingungen ist. Nur so kann die Frage, ob sich die oberflächennahe Schicht anders als das Volumen verhält und über einen höheren Temperaturbereich ferroelektrisch bleibt, beantwortet werden.

4.2. Modell des Kontrasts

Wie in Abschnitt 2.3. diskutiert, orientiert sich die spontane elektrische Polarisati-on in der tetragonalen Phase stets entlang einer der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen des BaTiO₃-Kristalls. Demnach lassen sich an der (001)-Oberfläche drei verschiedene Rich-tungen der Polarisati-on relativ zur Oberflächennormalen unterscheiden: parallel (P_{\uparrow}), antiparallel (P_{\downarrow}) und senkrecht (P_{\rightarrow}). Der in der Oberflächenebene orientierte Fall P_{\rightarrow} ist auf Grund der Äquivalenz der $[\pm 100]$ - und $[0\pm 10]$ -Richtungen vierfach entartet. Die relative Verschiebung der An- und Kationen und das daraus resul-tierende Dipolmoment ist in Abb. 4.1 schematisch für die drei unterschiedlichen Domänenarten gezeigt.

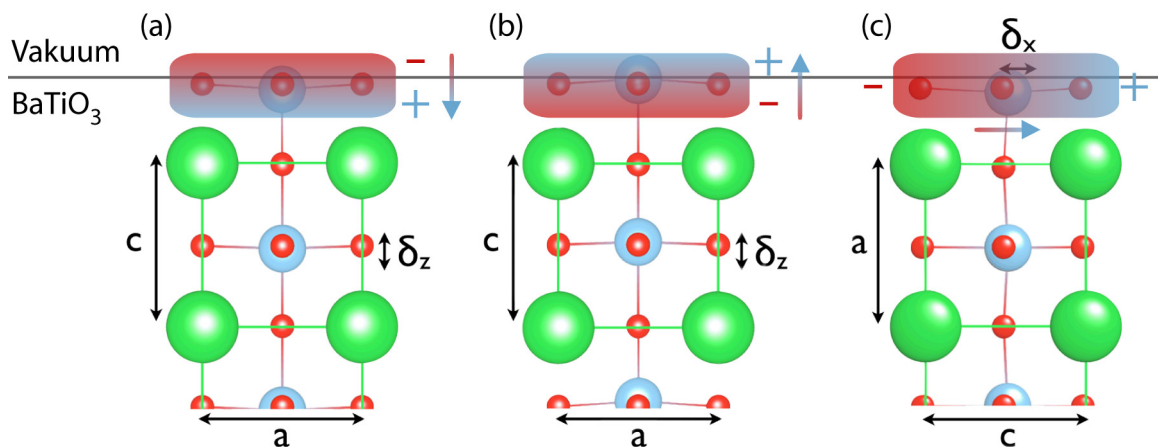


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Ionenverschiebung der drei verschiedenen Domänen-typen an der BaTiO₃(001)-Oberfläche: (a) P_{\downarrow} , (b) P_{\uparrow} , (c) P_{\rightarrow} . Dabei erfolgt in den ersten beiden Fällen die Verschiebung δ in z- und im letzten Fall in x-Richtung.

Das Modell in Abb. 4.2 zeigt einen Kristall, der aus einer einzigen ferroelek-trischen Domäne mit waagerechter Polarisati-on besteht, wobei es an der linken Seitenfläche zur Ansammlung positiver und an der rechten Seitenfläche zur An-sammlung negativer Ladungen kommt. Mit anderen Worten, an der linken Seite wird eine P_{\uparrow} und an der rechten Seite eine P_{\downarrow} -Domäne beobachtet. Die zugehörige Ladungsdichte $\rho(x)$ als Funktion des Ortes ist schematisch in dem oberen Graphen dargestellt. Mit Hilfe der Poisson-Gleichung

$$\Delta\phi(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon}$$

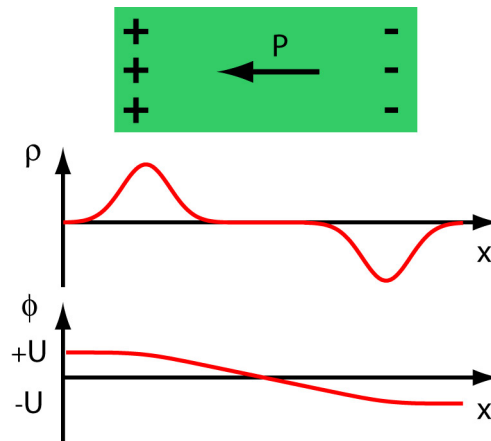


Abb. 4.2: Modell eines aus einer Domäne bestehenden Kristalls und schematischer Verlauf der Ladungsdichte ρ mit dem daraus resultierenden elektrostatischen Potential Φ .

kann das, durch die Ladungsansammlung erzeugte, elektrostatische Potential $\phi(x)$ berechnet werden. Für den Fall einer P_{\downarrow} -Domäne ist das Potential an der Oberfläche um U verringert verglichen mit dem feldfreien, d.h. paraelektrischen Fall. Analog dazu ist es für eine P_{\uparrow} -Domäne um U erhöht. Im Gegensatz zu diesen beiden Fällen ist das Oberflächenpotential der P_{\rightarrow} -Domänen unverändert, da deren Dipolmoment senkrecht zur Oberflächennormalen orientiert ist. Dieses einfache Modell zeigt bereits, dass die Akkumulation positiver bzw. negativer Ladungen an der Oberfläche von P_{\uparrow} - bzw. P_{\downarrow} -Domänen zu Unterschieden im elektrostatischen Oberflächenpotential führt. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Kalinin *et al.* in Abb. 4.3 für die verschiedenen Domänentypen veranschaulicht [128]. Desweiteren ist im unteren Graphen der Einfluss der verschiedenen elektrostatischen Potentiale auf die Austrittsarbeit für Elektronen der entsprechenden Domäne gezeigt: die Austrittsarbeit ist am größten für P_{\downarrow} -, am kleinsten für P_{\uparrow} - und nimmt einen Wert dazwischen für P_{\rightarrow} -Domänen an.

Um eine quantitative Aussage über die Unterschiede zwischen den Austrittsarbeiten machen zu können, muss zusätzlich die Abhängigkeit der energieaufgelösten Zustandsdichte von der Richtung der spontanen Polarisation berücksichtigt werden [129]. Fechner *et al.* zeigten mit Hilfe von ab-initio-Berechnungen, dass der Verlauf der elementspezifischen Zustandsdichten im Wesentlichen gleich ist, die einzelnen Zustände jedoch zu größeren oder kleineren Energien verschoben sein können. Die Richtung der Verschiebung kann dabei für verschiedene Elemente unterschiedlich sein. Die in Ref. [129] dargestellten Ergebnisse erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf die verschiedenen Austrittsarbeiten, da die genaue Position des Fermi- und des Vakuumniveaus berücksichtigt werden muss. Unter Verwendung des Ansatz von Neugebauer *et al.* berechnete Dr. Michael Fechner² die Austrittsarbeit von P_{\downarrow} -Domänen zu 6,28 eV, von P_{\uparrow} -Domänen zu 4,92 eV und von P_{\rightarrow} -Domänen zu 5,95 eV [130,131]. Demnach ist die Erhöhung und die Verringerung des Potentials U für P_{\downarrow} - bzw. P_{\uparrow} -Domänen vom Betrage her nicht gleich groß. Bisher wurde lediglich die Auswirkung des intrinsischen dielektrischen Dipols auf

²Theorie-Gruppe am Institut für Physik, MLU Halle-Wittenberg

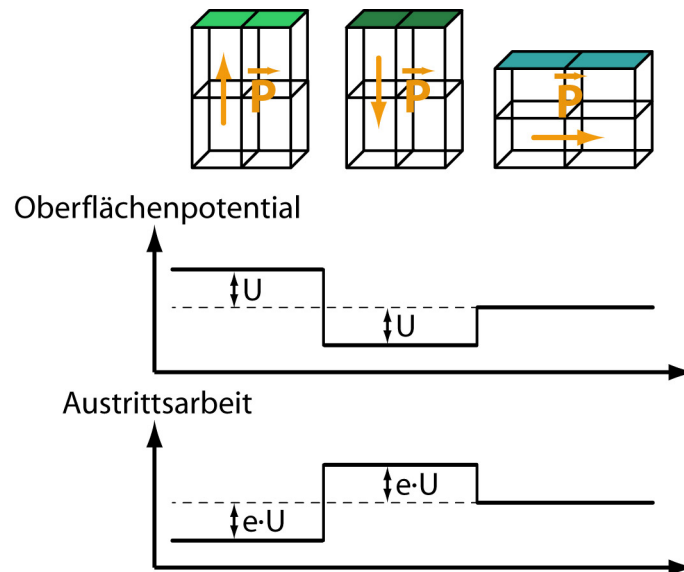


Abb. 4.3: Schematische Darstellung des Oberflächenpotentials für die drei verschiedenen Domänentypen abgeleitet aus dem elektrostatischen Modell aus Abb. 4.2.

die Austrittsarbeit diskutiert. Um jedoch Vorhersagen für die verschiedenen ferroelektrischen Domänen eines realen Kristalls treffen zu können, muss außerdem eine mögliche Abschirmung der elektrischen Polarisation in Betracht gezogen werden. Diese kann zum einen von außen durch Adsorption geladener bzw. polarisierbarer Moleküle erfolgen. Dabei adsorbieren bevorzugt die negativen Ladungen an der Oberfläche von P_{\uparrow} - und die positiven an der Oberfläche von P_{\downarrow} -Domänen. Die Adsorbate verändern den Wert der Austrittsarbeit und können dazu führen, dass P_{\uparrow} -Domänen eine höhere Austrittsarbeit aufweisen als P_{\downarrow} -Domänen [128,132]. Desweiteren kann es auch zur Abschirmung im Kristallinneren durch freie Ladungsträger kommen. Für einen Isolator sind das im Wesentlichen Fehlstellen und somit im Fall des leicht reduzierten BaTiO_3 die Sauerstoff-Leerstellen. Im Gegensatz zur äußeren Abschirmung beeinflusst die interne Abschirmung zwar auch das Verhältnis der Austrittsarbeiten zueinander, bewirkt jedoch keine Inversion. Auf Grund der UHV-Präparation der Probenoberfläche und deren nachgewiesener Sauberkeit kann in den hier vorgestellten Untersuchungen die externe Abschirmung vernachlässigt werden. Die interne Abschirmung durch eine Raumladungsschicht bewirkt eine Verbiegung der elektronischen Bänder nahe der Oberfläche im Bereich ebendieser Schicht. Da die verwendeten Proben weder gezielt dotiert noch stark reduziert sind, ist die Annahme berechtigt, dass die Raumladungsschicht sich in eine Probentiefe erstreckt, die groß ist verglichen mit der Austrittstiefe von Photoelektronen. So kann als Maß für die Bandverbiegung die Position der Linien in den Photoelektronenspektren herangezogen werden, wie erstmals von Kraut *et al.* dargelegt [133,134]. Im Rahmen der Genauigkeit wird keine einheitliche Verschiebung der Rumpfniveaus im XPS beobachtet. Auch im UPS kann keine Bandverbiegung nachgewiesen bzw. deren Obergrenze zu 0,1 eV abgeschätzt werden, wie die folgende Überlegung zeigt. In Abbildung 4.4 sind die UPS-Spektren zweier verschiedener, jedoch im gleichen Maße reduzierter BaTiO_3 -Einkristalle bei

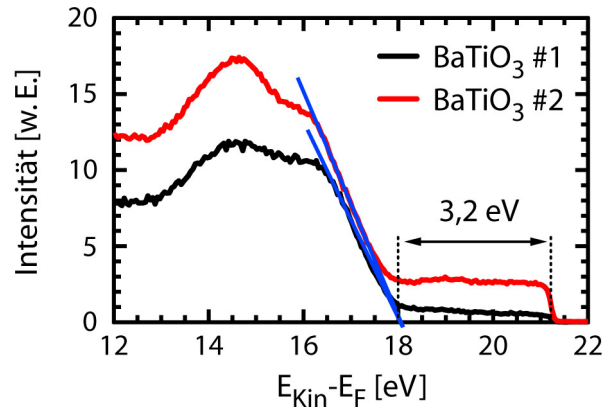


Abb. 4.4: UPS-Spektren zweier BaTiO₃-Kristalle bei Anregung mit HeI-Strahlung. Die Position der Valenzbandkante bezogen auf das Fermi-Niveau wurde jeweils durch lineare Extrapolation des steilsten Anstiegs auf die Abszisse zu 3,2 eV ermittelt.

Anregung mit HeI-Strahlung dargestellt. Die Position der Valenzbandoberkante wird durch lineare Extrapolation des steilsten Anstiegs auf den Wert Null bestimmt und liegt $(3,20 \pm 0,15)$ eV unterhalb der Fermi-Energie. Da davon auszugehen ist, dass das Fermi-Niveau in der elektronischen Struktur des Volumenkristalls direkt unterhalb der Ti 3d-Zustände, d.h. an der Unterkante des Leitungsbandes, liegt, stimmt die im UPS ermittelte Größe der Bandlücke im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem Mittelwert aus optischen Absorptionmessungen von 3,3 eV [135] bzw. aus Vakuum-Infrarot-Reflektivitätsmessungen von 3,2 eV überein [136].

Demnach kann in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten der Einfluss der inneren und äußeren Abschirmung auf die Größe des dielektrischen Dipols vernachlässigt werden. Entsprechend der sowohl qualitativ als auch quantitativ abgeleiteten Austrittsarbeiten erwartet man in der Photoemission eines unter UHV-Bedingungen präparierten Kristalls drei verschiedene Intensitäten: die höchste für P_↑-, eine mittlere für P_→- und die niedrigste für P_↓-Domänen. Die vier verschiedenen P_→-Domänen können nicht anhand ihrer Photoemissionsintensität unterschieden werden.

4.3. Abbildung mittels Laser-PEEM

Die BaTiO₃(001)-Oberfläche wurde entsprechend der in Abschnitt 3.4. beschriebenen Prozedur präpariert und anschließend auf ihre Reinheit und ihren Ordnungsgrad hin charakterisiert. In Übereinstimmung mit der im UPS gemessenen Bandstruktur setzt für eine schwach reduzierte Probe eine signifikante Photoemission bei einer Photonenenergie von 3,8 eV ein. Näheres dazu und das Verhalten unterschiedlicher ferroelektrischer Domänen wird in Abschnitt 4.3.1 detailliert diskutiert. Abbildung 4.5(a) zeigt die mittlere Intensität im PEEM-Bild bei einer Photonenenergie von 4,35 eV als Funktion der Leistung der anregenden UV-Strahlung. Die beobachtete lineare Abhängigkeit des Photoemissionssignals von der Anzahl der Photonen pro Zeiteinheit belegt, dass Ein-Photon-Photoemission hauptsäch-

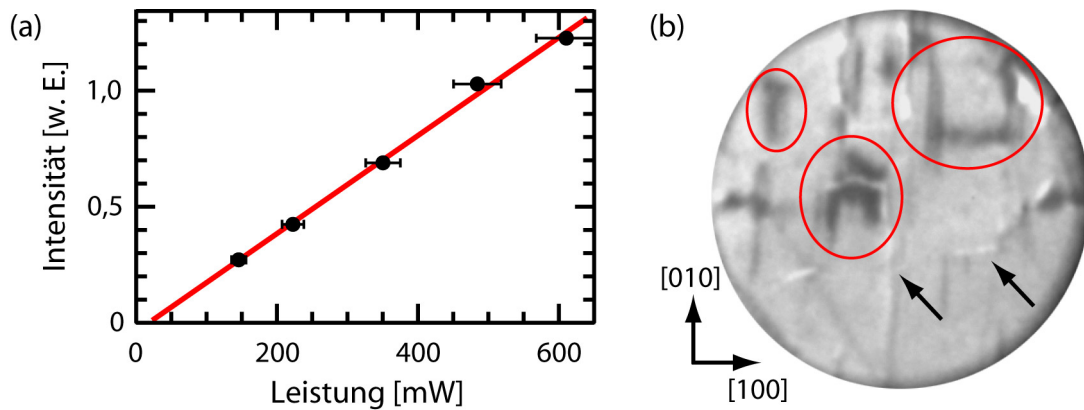


Abb. 4.5: (a) Mittlere PEEM-Intensität als Funktion der Intensität der anregenden Laserstrahlung ($h\nu = 4,35$ eV). (b) PEEM-Aufnahme der frisch präparierten BaTiO₃(001)-Oberfläche (FOV = $37 \mu\text{m}$, $h\nu = 4,28$ eV).

lich zur Bildgebung bei dieser Photonenenergie beiträgt. Auf Grund der schwellennahen Anregung in den hier vorgestellten Experimenten kommt es zur Emission von Elektronen aus dem Leitungsband oder zur Ionisation von Donatoren. Für eine detaillierte Charakterisierung des Photoemissionsprozesses sind energie- und winkelaufgelöste Messungen nötig. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Eine PEEM-Aufnahme mit einem FOV von ca. $37 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur ist in Abb. 4.5(b) dargestellt. Im Wesentlichen erkennt man auf homogenem Hintergrund hellere, vorwiegend vertikal verlaufende Linien (siehe Pfeile), die auf Stufenstapel der Oberfläche hinweisen und u.a. durch Abschattungseffekte und den Smoluchowski-Effekt eine erhöhte Photoemissionsintensität im Vergleich zur Umgebung aufweisen. Die Berandung der dunklen Bereiche (rot markiert) orientiert sich an den Hochsymmetrierichtungen der Oberfläche. Auf Grund der nachgewiesenen Sauberkeit der Probe im XPS und dem Fakt, dass Strukturen dieser Größe überall auf der Probe gefunden werden, wird ein adsorbatbedingter Austritts-arbeitskontrast ausgeschlossen. Desweiteren wird davon ausgegangen, dass die Sauerstofffehlstellenkonzentration der Oberfläche durchaus unterschiedlich sein kann. Allerdings ist eine so klare Begrenzung zwischen den verschiedenen Bereichen auf der μm -Längenskala nicht zu erwarten. Demnach können die beobachteten Strukturen mit hoher Wahrscheinlichkeit als ferroelektrische Domänen interpretiert werden. Eine genaue Zuordnung der drei möglichen Domärentypen zu den beobachteten Kontrasten ist anhand dieser Abbildung jedoch nicht möglich.

Abbildung 4.6 zeigt eine PEEM-Messung an einer anderen Stelle der Probe. Durch nachfolgende temperaturabhängige SEM-Untersuchungen wurde abgesichert, dass es sich bei den im PEEM beobachteten Strukturen um ferroelektrische Domänen handelt. Um einen größeren Probenbereich zu erfassen, wurden in Abb. 4.6 acht überlappende PEEM-Aufnahmen mit einem FOV von $150 \mu\text{m}$ von benachbarten Probenbereichen zusammengefügt. In allen PEEM-Bildern ist ein streifenartiges Muster beobachtbar, dem eine Abfolge verschiedener ferroelektrischer Domänen zugeordnet wird. Vom linken Bildrand beginnend erkennt man ein gerades Domänenmuster, das in der [100]-Hochsymmetrierichtung orientiert ist und sich aus

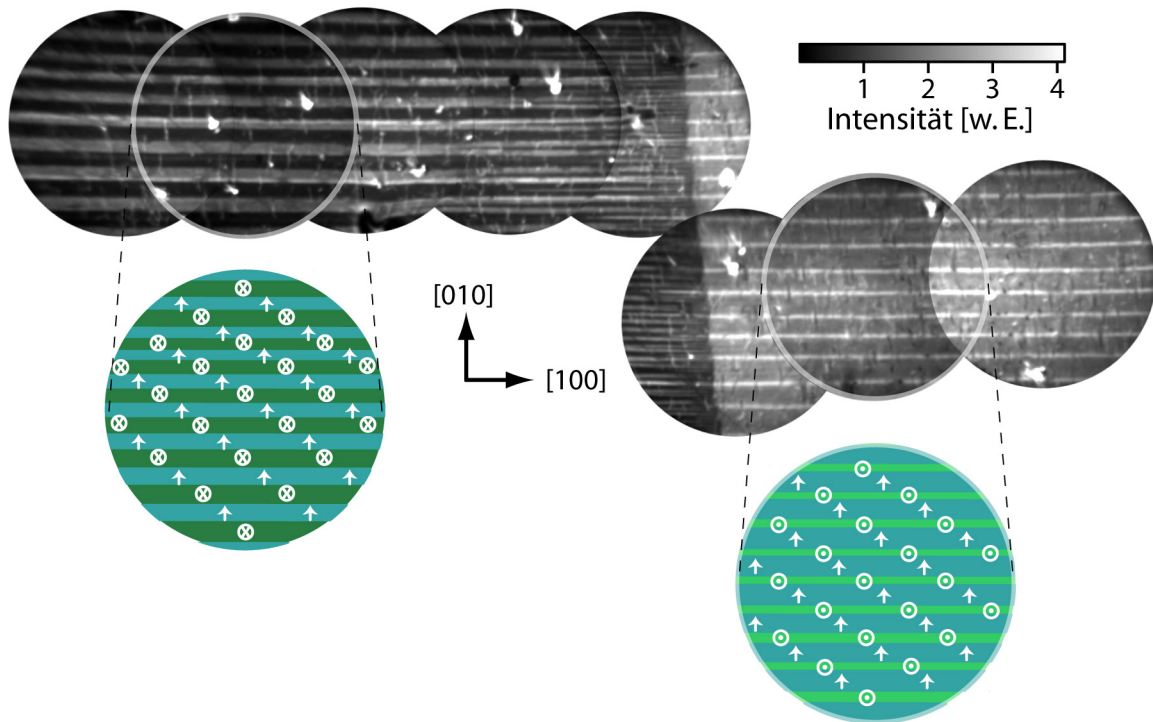


Abb. 4.6: PEEM-Aufnahmen z.T. überlappender Probenbereiche, die den Übergang von einer $P_{\downarrow}-P_{\rightarrow}$ -Domänenabfolge am linken Bildrand zu einer $P_{\uparrow}-P_{\rightarrow}$ -Domänenabfolge am rechten Bildrand zeigt (FOV = $150 \mu\text{m}$ jeweils, $h\nu = 4,28 \text{ eV}$).

einander abwechselnden, etwa gleich breiten Streifen zusammensetzt. Auch die PEEM-Aufnahmen am rechten Rand von Abb. 4.6 zeigen ein Streifenmuster, das entlang der $[100]$ -Richtung ausgerichtet ist. Jedoch erscheinen die Streifen hier in verändertem Kontrast. Zudem ist eine Streifenart nur ein Siebtel so breit wie die andere. Die Beobachtung, dass die Domänenwände sehr gerade entlang einer Hochsymmetrierichtung orientiert sind, legt den Schluss nahe, dass es sich sowohl im linken als auch im rechten Bildbereich jeweils um eine Abfolge von a- und c-Domänen handelt.

Während das linke Muster sich aus grauen und fast schwarzen Domänen zusammensetzt, besteht das rechte Muster aus grauen und weißen Domänen. Es ist nur unter Inkaufnahme relativ großer Fehler möglich, die Grauwerte aus einzelnen Teilbildern direkt miteinander zu vergleichen. Grund dafür sind Schwankungen in der Laserleistung, die sich linear auf die Bildhelligkeit auswirken und bei den Aufnahmeparametern dieser Messreihe zu einer Standardabweichung von ca. 30 % führen. Desweiteren bewirkt das gaussförmige Intensitätsprofil des Laserspots eine inhomogene Intensitätsverteilung. Dieser Fehler wurde durch eine möglichst große Strahlaufweitung verringert. Dabei ergibt sich ein Unterschied zwischen der Intensität der Randbereiche und der Bildmitte von etwa 15 %.

Ein geeignetes Maß für den Kontrast verschiedener Strukturen im PEEM ist die sogenannte Asymmetrie A. Sie ergibt sich aus der Differenz der Photoemissionsin-

intensitäten I_1 und I_2 bezogen auf die Summe beider Intensitäten.

$$A = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \quad (4.1)$$

Um die oben beschriebenen Fehler zu minimieren, werden im Folgenden stets die Grauwerte benachbarter Bereiche eines PEEM-Bildes zur Berechnung der Asymmetrie verwendet.

Der hohe Kontrast zwischen den grauen und dunklen Streifen im linken Teil von Abb. 4.6 entspricht quantitativ einer Asymmetrie von $(38 \pm 2) \%$ und zwischen den grauen und hellen Streifen im rechten Teil einer Asymmetrie von $(22 \pm 2) \%$. Für einen Vergleich der Grauwerte der Domänenstrukturen links und rechts ist insbesondere das mittlere Bild 6 aufschlussreich, da hier der Übergang zwischen den beiden Domänenkonfigurationen etwa in der Bildmitte erfolgt. Die feine Streifenstruktur im linken Bildteil erschwert es, die verschiedenen Intensitäten zu extrahieren. Somit wird tendenziell der Wert für die dunklen Streifen zu hoch und für die grauen Streifen zu niedrig bestimmt. Tatsächlich ist die Photoemissionsausbeute der grauen Streifen im linken Bildteil etwa 15 % geringer als im rechten. Unter Berücksichtigung der oben genannten Fehlerquellen wird im Folgenden davon ausgegangen, dass alle grauen Streifen in Abb. 4.6 vom gleichen Typ sind. Demnach können im Wesentlichen drei verschiedene Photoemissionsausbeuten unterschieden werden. Entsprechend der Überlegungen und Berechnungen aus Abschnitt 4.2. werden den grauen Streifen P_{\rightarrow} -, den hellen Streifen P_{\uparrow} - und den dunklen Streifen P_{\downarrow} -Domänen zugeordnet.

Der Nachweis, dass es sich bei den im PEEM beobachteten Kontrasten tatsächlich um ferroelektrische Domänen handelt, erfolgt mit Hilfe von SEM bei verschiedenen Temperaturen unterhalb und oberhalb des Curie-Punktes. Dabei wird der Domänenkontrast im SEM primär durch die Oberflächentopographie bestimmt. Abbildung 4.7(a) zeigt die SEM-Aufnahme des mit PEEM in Abb. 4.6 erfassten Probenbereichs bei Raumtemperatur. Man erkennt erneut die streifenartige P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} -Domänenabfolge und die scharfe Grenze (rot gestrichelt) entlang der [010]-Richtung, bei der die P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} - in die P_{\uparrow} - P_{\rightarrow} -Domänensequenz übergeht. Beim Wechsel von der PEEM- zur SEM-Messung muss die Probe in eine andere Probenaufnahme umgesetzt werden und die vorher vermessene Stelle neu gesucht werden. Auf Grund der unterschiedlichen Abbildungsmaßstäbe und Kontrastmechanismen ist es schwierig die laterale Position der Probe exakt festzulegen. Das heißt, in den Abbildungen 4.6 und 4.7 ist zwar der gleiche Übergang zwischen den beiden Domänenkonfigurationen zu sehen, die genaue Position lässt sich jedoch nicht eindeutig zuordnen.

Die Abbildungen 4.7(b)-(d) zeigen drei SEM-Bilder des gleichen Probenbereichs bei erhöhten Temperaturen. Abb. 4.7(b) zeigt, dass der in Abb. 4.7(a) erkennbare scharfe Übergang zwischen der P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} - und der P_{\uparrow} - P_{\rightarrow} -Domänenkonfiguration entlang [010] bis zu Temperaturen von etwa 423 K mit hohem Kontrast bestehen bleibt. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung nimmt der Übergang einen irregulären Verlauf an (4.7(c)), bis er bei Temperaturen oberhalb von 430 K nicht mehr sichtbar ist (4.7(d)). Wie in Abschnitt 3.1. erläutert, wird die Temperatur auf Grund der Position des Thermoelements stets zu hoch bestimmt. Im Rahmen dieser Messungenauigkeit wird das Verschwinden des Domänenkontrasts nahe des

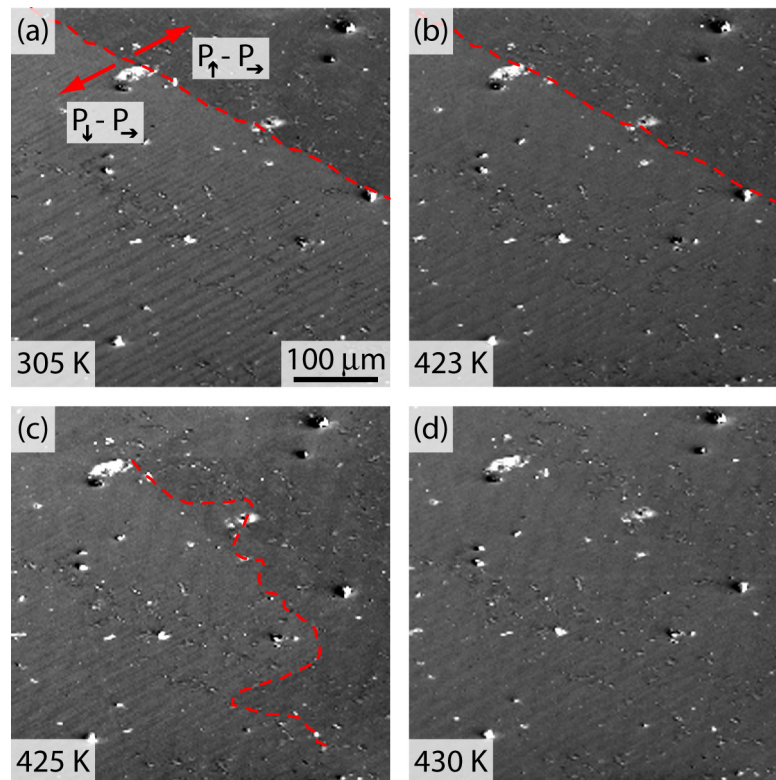


Abb. 4.7: SEM-Messung der Temperaturabhängigkeit des in Abb. 4.6 gezeigten Übergangs zwischen einer $P_{\downarrow}-P_{\rightarrow}$ - und einer $P_{\uparrow}-P_{\rightarrow}$ -Domänensequenz. Die Grenze zwischen beiden Bereichen ist rot gestrichelt.

Curie-Punktes von BaTiO_3 beobachtet. Offensichtlich zeigt, wie erwartet, die Probe ab diesen Temperaturen kein ferroelektrisches Verhalten. Dies bestätigt, dass die untersuchten Domänenstrukturen ferroelektrischer Natur sind.

Nähert man sich in der PEEM-Messung in Abb. 4.6 vom linken Bildrand kommend dem abrupten, etwa senkrechten Übergang zwischen den beiden ferroelektrischen Domänenkonfigurationen, so beobachtet man etwa im vierten Bild eine Verfeinerung der Domänenstruktur. Jede P_{\rightarrow} -Domäne spaltet sich in zwei weitere auf und eine P_{\downarrow} -Domäne wird keilförmig dazwischen eingeschoben. Während diese Aufspaltung bei einigen Domänen, beispielsweise der ersten von unten, bereits am linken Rand von Bildabschnitt 4 beginnt, setzt sie bei den anderen hauptsächlich in der Mitte ein. Die Aufspaltung aller Domänen findet mit dieser Abweichung von einer halben Bilddiagonalen etwa an der gleichen vertikalen Position statt. Auch im fünften Bild kommt es klar erkennbar zu einer weiteren Aufspaltung, was insgesamt zu jeweils vier P_{\rightarrow} -Domänen führt. Die feingliedrigen Strukturen in der sechsten PEEM-Aufnahme sind das Ergebnis einer erneuten Teilung. Dies führt zu einem drastischen Anstieg der Domänenwandanzahl und somit zur Erhöhung der freien Enthalpie. Ab einem gewissen Punkt wird dann die $P_{\downarrow}-P_{\rightarrow}$ -energetisch weniger günstig als die $P_{\uparrow}-P_{\rightarrow}$ -Domänenkonfiguration auf der rechten Seite und es findet ein plötzlicher Übergang statt.

Besser aufgelöste Details dieses Übergangs sollen an Hand von Abb. 4.8 diskutiert werden. Abbildung 4.8(c) zeigt einen Ausschnitt von (b) bei doppelter Vergröße-

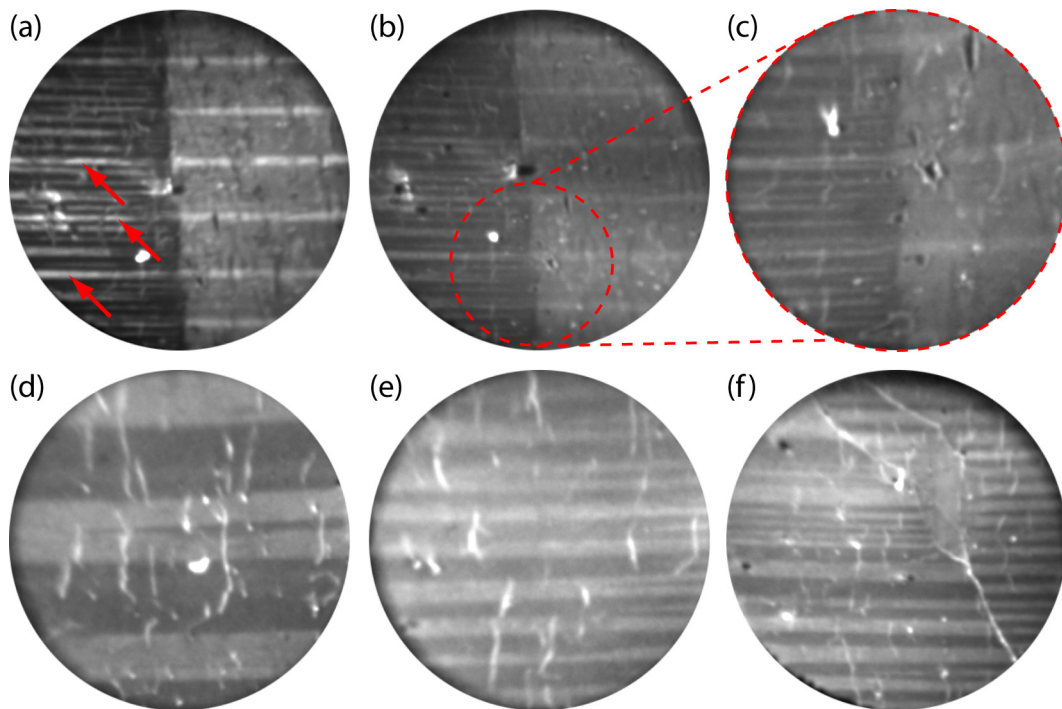


Abb. 4.8: PEEM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen des in Abb. 4.6 diskutierten Übergangs verschiedener Domänenkonfigurationen bzw. in dessen direkter Umgebung bei Raumtemperatur (FOV = (a), (b) $135\ \mu\text{m}$, (c) $72\ \mu\text{m}$, (d), (e) $55\ \mu\text{m}$, (f) $135\ \mu\text{m}$).

zung. Man erkennt deutlich, dass im linken Bildbereich einige der P_{\rightarrow} -Domänen enden bevor das eigentliche Umschlagen zur neuen Domänenkonfiguration stattfindet. Generell werden, wie bereits oben diskutiert, die Kontraste durch das Ende oder die fortschreitende Aufspaltung einiger Domänen insgesamt schwächer. Die Abbildungen (d) und (e) zeigen das Aufspalten verschieden breiter P_{\rightarrow} -Domänen in der Vergrößerung. Dabei ist erkennbar, dass sich die Domänen bevorzugt in zwei annähernd gleich breite Streifen teilen. Etwa in der Mitte dieser beiden P_{\downarrow} -Domänen bildet sich eine neue P_{\rightarrow} -Domäne. Derartige keilförmige Enden von Domänenstrukturen sind durchaus häufig und konnten bereits in den ersten Studien der ferroelektrischen Domänen von BaTiO_3 beobachtet werden [137,138]. In systematischen Studien der Domänendynamik als Funktion des elektrischen Feldes und der Temperatur konnte gezeigt werden, dass sowohl die Keime von 90° - als auch von 180° -Domänen keilförmig sind und in Vorwärtsrichtung wachsen [139,140]. Beide Arbeiten berichten dabei von typischen Domänenbreiten im μm -Bereich, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit gefunden werden. Eine weitere interessante Beobachtung von Little ist, dass viele der Keile etwa auf gleicher Höhe enden, was auf mechanische Störungen zurückgeführt wird, die durch die 90° -Keile erzeugt werden [140]. Diese Beobachtung findet sich ebenfalls in Abb. 4.6 bestätigt. Auf Grund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der PEEM-Messung wird deutlich, dass sich das von Little beschriebene Volumenverhalten also auch an der Kristalloberfläche fortsetzt. Es bleibt weiterhin unklar, warum ein derartiges Aufspießen nur für die P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} -Domänenkonfiguration im linken Teil der Abbildun-

gen 4.6 bzw. 4.8 stattfindet. Eine mögliche Erklärung dafür sind die unterschiedlichen Größenverhältnisse der a- und c-Domänen links und rechts des Übergangs. Wie bereits erwähnt sind die P_{\downarrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen am linken Bildrand von Abb. 4.6 etwa gleich breit und die Breite der P_{\uparrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen am rechten Bildrand unterscheidet sich etwa um Faktor 7. Die verschiedenen Domänenbreiten für die unterschiedlichen Strukturen in einigem Abstand von dem Übergang deuten vermutlich auf unterschiedliche Verspannungszustände im Kristall hin. Dies wiederum hat Einfluss auf die günstigste Domänenstruktur.

Eine Probenstelle etwas links des Übergangs mit verschiedenen Abfolgen von P_{\rightarrow} - P_{\downarrow} -Domänen ist in Abb. 4.8(f) gezeigt. Die von rechts unten in die obere Bildmitte verlaufenden hellen Linien deuten auf Kanten der Kristalloberfläche hin. Dort findet eine Änderung der Domänenbreite und -anordnung statt. Da der 90° -a-c-Domänenwandversatz empfindlich von den mechanischen Verspannungen innerhalb des Kristalls abhängt, untermauert diese Beobachtung, dass sowohl in Abb. 4.8(f) als auch allen anderen Teilabbildungen jeweils Abfolgen von a- und c-Domänen zu sehen sind [140]. Die Verspannung wird beispielsweise durch die seitliche Schlitzung der Probe, die zur Halterung dient, erzeugt und kann sich an Kanten des Kristalls lokal deutlich ändern.

Auch auf der linken Seite des Übergangs in Abb. 4.8(a)-(c) befinden sich helle, streifenförmige Bereiche, die die grauen P_{\rightarrow} -Domänen flankieren und sich meist auf der rechten Seite als P_{\uparrow} -Domänen fortsetzen. Drei dieser Bereiche sind exemplarisch durch die roten Pfeile in Abb. 4.8(a) markiert. Im Rahmen der Messgenauigkeit weisen die hellen Streifen im linken und rechten Bildbereich die gleichen Grauwerte auf. Demnach ist davon auszugehen, dass es sich im linken Bildbereich um schmale P_{\uparrow} -Domänen handelt. Die dabei entstehenden 180° -Domänenwände zwischen den P_{\uparrow} - und P_{\downarrow} -Domänen erscheinen in der vorliegenden Vergrößerung ebenfalls sehr geradlinig. Dass es sich bei geraden Domänengrenzen zwar häufig aber nicht zwangsläufig um 90° -Domänengrenzen handelt, konnte erstmals von Hu *et al.* mit Hilfe von SEM- und TEM-Messungen gezeigt werden [57].

Abgesehen von diesen vereinzelt Ausnahmen fällt auf, dass hauptsächlich 90° -a-c- und kaum 180° -c-c-Domänengrenzen beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass auf Grund der UHV-Präparation der Oberfläche keine Adsorbate zur Verfügung stehen, um die Oberflächenladung der verschiedenen c-Domänen zu kompensieren und somit das Depolarisationsfeld vergleichsweise groß ist. Dies macht die Ausbildung großer P_{\uparrow} - P_{\downarrow} -Domänenabfolgen energetisch weniger günstig.

In den Abbildungen 4.8(a) und (b) ist abermals den Übergang zwischen der P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} - und P_{\uparrow} - P_{\rightarrow} -Domänenkonfiguration bei gleichem Maßstab wie in Abb. 4.6 zu sehen, jedoch an einer anderen Stelle. Teilabbildung (a) zeigt die Probenoberfläche nach vorangehendem Heizen auf ca. 420 K für 40 Minuten. Die Asymmetrie zwischen den P_{\downarrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen beträgt $(39 \pm 2) \%$ und zwischen den P_{\uparrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen $(20 \pm 2) \%$. In Abb. 4.8(b) ist der gleiche Probenausschnitt nach Aufbewahrung der Probe für 136 h unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur gezeigt. In beiden Fällen wurde das PEEM bei den gleichen Parametern betrieben und ähnliche Photonenenergien des UV-Lichts eingestellt (4,28 bzw. 4,35 eV). Die Asymmetrie beider Domänenkonfigurationen ist nach der Lagerung im UHV deutlich verringert, auf 15 % bzw. 11 %. Komplementäre Analysemethoden an einer

ähnlich präparierten Probe zeigten keine Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung (XPS) und der Struktur der Oberfläche (LEED). Jedoch war in beiden Fällen das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis verringert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass während der Lagerung im UHV Restgasmoleküle (z.B. H_2O , OH-Gruppen) an der Oberfläche adsorbieren und so die verschiedenen Domänenbereiche unterschiedlich abschirmen, was zu einer Verringerung des Photoemissionskontrasts führt. Insgesamt ist der Anteil der Adsorbatatome auf der Oberfläche jedoch so gering, dass er unterhalb der Nachweisgenauigkeit des XPS liegt und auch keine signifikante Änderung der LEED-Intensität hervorruft. Daran wird ersichtlich, wie empfindlich PEEM gegenüber geringen Veränderungen der Oberfläche ist.

Auch bei Photonenenergien zwischen 1,9 und 3,8 eV lassen sich die ferroelektrischen Domänenstrukturen im PEEM mittels Zwei-Photonen-Photoemission bei hinreichend komprimierten Pulsen abbilden. Bei einer Photonenenergie von 2,2 eV sind die beobachteten Strukturen mit denen bei Verwendung der zweiten Harmonischen (4,4 eV) vergleichbar. Die Asymmetrie ist jedoch stark verringert (um ca. 50 %). Diese Beobachtung wurde jedoch nicht weiter systematisch untersucht.

4.3.1 Photonenenergieabhängigkeit des Domänenkontrasts

Wie ausführlich in 4.2. diskutiert, erwartet man für die verschiedenen ferroelektrischen Domänen von BaTiO_3 unterschiedliche energetische Positionen der Photoemissionsschwellen auf Grund von Unterschieden in der Austrittsarbeit.

Abbildung 4.9(a) zeigt schematisch das Energiediagramm für zwei Materialien metallischen Charakters, die sich in ihrer Austrittsarbeit unterscheiden. Die folgenden Überlegungen sollen ganz allgemein durchgeführt werden, sind jedoch im Speziellen auch für die ferroelektrischen Domänen von BaTiO_3 gültig. Entspre-

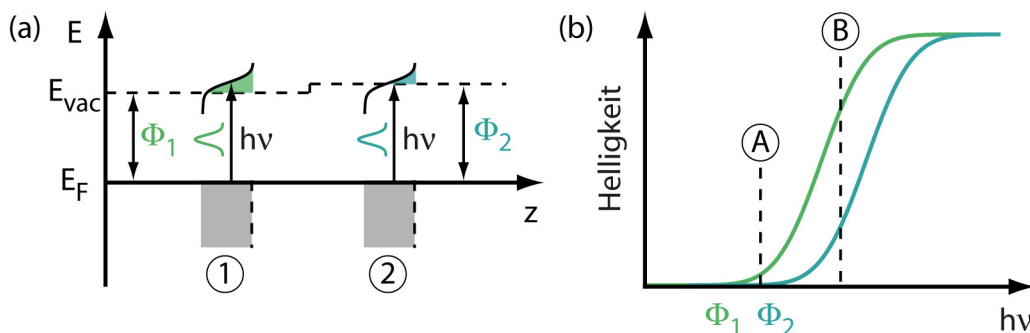


Abb. 4.9: Kontrast zwischen zwei Probenbereichen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten Φ_1 , Φ_2 in der Schwellenphotoemission. (a) Die Verteilung der Photoelektronen erhält man durch Faltung der gaussförmigen spektralen Verteilung des Laserpulses mit der Fermi-Kante, die hier für den Fall $T=0$ K dargestellt ist. Es wird der Teil der Photoelektronen emittiert, der energetisch oberhalb des Vakuumniveaus liegt (grün bzw. blau gefärbt). Die gesamte Photoelektronenausbeute bei einer bestimmten Photonenenergie $h\nu$ erhält man durch Integration über diesen Bereich, wobei man den in Teilabbildung (b) gezeigten Intensitätsverlauf erhält. Die Sättigung beider Kurven ist in der endlichen Anzahl von Photonen pro Laserpuls begründet.

chend der UPS-Spektren von BaTiO₃ aus Abb. 4.4 existieren Zustände bis zum Fermi-Niveau und die Zustandsdichte ist in dem Bereich bis 1,5 eV unterhalb E_F näherungsweise konstant. Auf Grund dieser Defektzustände im Bereich der eigentlichen BaTiO₃-Bandlücke ist die Annahme eines metallischen Charakters in dem Modell aus Abb. 4.9(a) auch für BaTiO₃ zulässig. Die Anregung der beiden Materialien erfolgt mit Licht der mittleren Energie $h\nu$ und einer gaussförmigen Energieverteilung. Die spektrale Halbwertsbreite (FWHM) ist dabei durch die zeitliche Länge der Pulse bestimmt und beträgt hier typischerweise 70 meV³. Je geringer die Austrittsarbeit des Materials ist, umso mehr Elektronen können über das Vakuumniveau angeregt werden. Man erhält einen Photoemissionskontrast der beiden Materialien in Abb. 4.9(a) bei der Photonenenergie $h\nu$. Das Spektrum der Photoelektronen (grün bzw. blau gefärbter Bereich) ergibt sich aus der Faltung der gaussförmigen Energieverteilung der Photonen mit der Verteilung der elektronischen Zustände. Dabei beträgt die Breite des Spektrums ($h\nu-\Phi$) und ist bei schwelennaher Anregung geringer als 1 eV. Der Anteil inelastisch gestreuter Elektronen ist gering und zum Signal tragen hauptsächlich die direkten Photoelektronen bei [36].

In Teilabbildung 4.9(b) ist die über alle Elektronenenergien gemittelte Intensität als Funktion der Photonenenergie für die beiden Probenbereiche dargestellt. Diese Funktion erhält man durch Integration über das jeweilige Elektronenspektrum. Die einsetzende Sättigung ist darauf zurückzuführen, dass jeder Lichtpuls aus einer endlichen Anzahl von Photonen besteht und diese somit die Obergrenze für die Anzahl der Photoelektronen darstellt. Wählt man nun eine Photonenenergie unterhalb der Photoemissionsschwelle des zweiten Materials (Punkt A), so ist der Kontrast bzw. die Asymmetrie maximal, da Material 1 Photoemission zeigt und Material 2 nicht. Wählt man hingegen eine höhere Photonenenergie (Punkt B), so erhält man von beiden Materialien Photoemission, was zwangsläufig zu einer verringerten Asymmetrie führt. Demnach ist der Kontrast nahe der Photoemissionsschwelle maximal und wird kontinuierlich geringer mit steigender Photonenenergie bis er gegen Null strebt. Daher ist Schwellen-PEEM im Gegensatz zu beispielsweise XPEEM extrem empfindlich auf kleine Unterschiede in der Austrittsarbeit. Obwohl der Kontrastmechanismus prinzipiell ein anderer ist, beobachten Nakagawa *et al.*, dass die Asymmetrie des magnetischen Zirkulardichroismus am größten nahe der Photoemissionsschwelle ist und sich zügig kontinuierlich Null annähert, je weiter man sich von der Schwelle entfernt [16,141].

In Abbildung 4.10(a) ist die auf die Laserleistung normierte PEEM-Intensität einzelner P_→- und P_↓-Domänen als Funktion der Photonenenergie dargestellt. Dabei ist erwartungsgemäß die Intensität der P_→- stets größer als die der P_↓-Domänen. Zusätzlich ist ein solcher Datensatz für die Ag(001)-Oberfläche gezeigt. Um ein geeignetes Modell zur Erklärung der Photoemissionsdaten abzuleiten, werden zunächst die Silber-Daten diskutiert.

Zur Beschreibung der schwelennahen Photoemission in einem energie- und winkelintegrierenden Experiment, wie es bei PEEM der Fall ist, muss die Dichte der Anfangszustände, die mögliche Energieabhängigkeit der Übergangsmatrixelemen-

³Für gaussförmige Laserpulse gilt $\Delta\nu \cdot \tau \geq 0,441$. Dabei bezeichnet $\Delta\nu$ die Halbwertsbreite im Frequenzbereich und τ die Halbwertsbreite der zeitlichen Pulslänge. Der NOPA wird so betrieben, dass jeweils eine große Bandbreite verstärkt wird, um möglichst kurze Pulse zu erhalten.

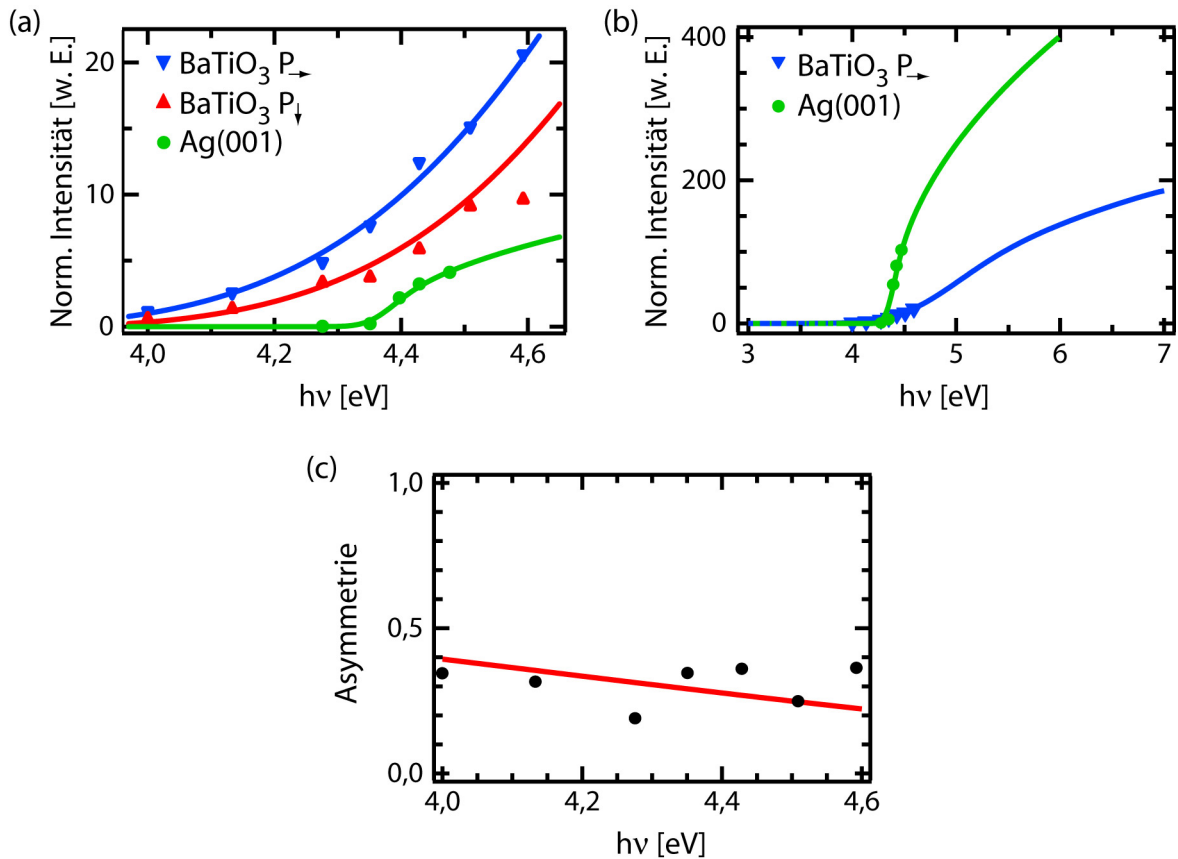


Abb. 4.10: (a) Auf die Laserleistung normierte PEEM-Intensität nahe der Photoemissionschwelle von P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen als Funktion der Photonenenergie. Die blau bzw. rot gezeichnete Kurve ergibt sich nach Anpassung der Messdaten durch eine Wurzelfunktion mit einer Startenergie E_0 von 4,75 bzw. 4,88 eV bei einer gaussförmigen Verbreiterung von 940 meV. Zusätzlich ist auch die Schwellenphotoemission einer $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche gezeigt, wobei diese durch eine Wurzelfunktion mit $E_0=4,37$ eV und einer Verbreiterung von 70 meV beschrieben werden kann (grüne Kurve). (b) Gegenüberstellung der Fitkurven für die Schwellenphotoemission von $\text{BaTiO}_3(001)$ und $\text{Ag}(001)$ auf einer größeren Energieskala zur Verdeutlichung des stark unterschiedlichen Einsatzverhaltens. (c) Asymmetrie zwischen den P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen von BaTiO_3 als Funktion der Photonenenergie. Dabei wurden die Punkte aus Messpunkten und die Linie aus den angepassten Kurven in Teilabbildung (a) berechnet.

te und die Dichte der erreichbaren Endzustände berücksichtigt werden. Die Anfangszustände bei schwelennaher Photoemission befinden sich direkt unterhalb des Fermi-Niveaus, wodurch einerseits die energetische Lage und andererseits auch der Bereich der Brillouinzone klar festgelegt ist. Konkret bedeutet dies für $\text{Ag}(001)$, dass die Anfangszustände sich im besetzten Anteil der sp -Bänder befinden, deren Zustandsdichte sich nur wenig nahe der Fermi-Energie verändert. Auf Grund der geringen Photonenenergien und des beschränkten k -Bereichs sind direkte Interbandübergänge energetisch nicht möglich. Die Anregung findet also in das freie-Elektronen-Kontinuum statt und die Anzahl der erreichbaren Endzu-

stände nimmt stark mit der Energie oberhalb des Vakuumniveaus zu. Eine detaillierte Berechnung dieser Größen entspricht nicht dem Anliegen dieser Arbeit. Vielmehr soll ein vereinfachtes Modell entwickelt werden, das von folgenden Annahmen ausgeht:

- die Matrixelemente sind konstant in dem betrachteten Photonenenergiebereich,
- die Dichte der Anfangszustände ist konstant,
- und die Dichte der Endzustände zeigt entsprechend dem freien-Elektronen-Bild einen quadratwurzel-artigen Verlauf.

Um die photonenergieabhängige Elektronenausbeute zu beschreiben, muss man die entsprechenden Zustandsdichten und die zugehörigen Übergangsmatrixelemente miteinander multiplizieren und das Ergebnis mit einer Gauss-Kurve falten, die den experimentellen Gegebenheiten Rechnung trägt. Das sind vor allem die endliche Energieauflösung des PEEM, die spektrale Breite der Femtosekundenlaserpulse und Inhomogenitäten der Probe. Dieses vereinfachte Modell spiegelt sich in der Funktion

$$f(E) = \sqrt{E - E_0} * e^{-\frac{\frac{1}{2}(E-E_0)^2}{\sigma^2}} \quad (4.2)$$

wider, wobei E die Energie, E₀ die Startenergie der Wurzelfunktion und σ die Standardabweichung der Gaussverteilung bezeichnet. Passt man diese Funktion an die experimentellen Daten für Ag(001) in Abb. 4.10(a) an, erhält man eine Halbwertsbreite der Gausskurve von 70 meV. Diese Verbreiterung kann vollständig durch die spektrale Breite der Laserpulse erklärt werden, die in diesem Wellenlängenbereich typischerweise (70 ± 10) meV beträgt. Andere Beiträge, beispielsweise die Energieauflösung des PEEM, sind demnach deutlich kleiner und haben keinen Einfluss auf die Breite der Gaussverteilung. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei (4,39 ± 0,05) eV und stimmt gut mit dem Literaturwert für die Austrittsarbeit von Ag(001) überein [142].

Auf Grund der geringen kinetischen Anfangsenergien der Elektronen spielt die Oberflächentransmissionswahrscheinlichkeit in das Vakuum eine wichtige Rolle, sowohl für die direkten Photoelektronen als auch für die wenigen elastisch und inelastisch gestreuten Elektronen. Berglund *et al.* and Pontius *et al.* berechneten diese sogenannte Escape-Funktion für verschiedene Silberoberflächen und fanden ein quadratwurzelartiges Ansteigen mit wachsender Energie [143,144]. Diese Funktion muss mit dem Produkt der beiden DOS multipliziert werden, was in dem vorgestellten Modell jedoch keine wesentliche Änderung bedeutet, da beide Funktionen einen ähnlichen quadratwurzelartigen Verlauf besitzen. Anhand der Anpassung der Ag(001)-Daten konnte gezeigt werden, dass Gleichung 4.2 trotz der vereinfachenden Annahmen gut geeignet ist, die Photonenenergieabhängigkeit der Photoemissionsausbeute zu beschreiben. Im Folgenden soll dieses Modell auch auf die in Abb. 4.10(a) gezeigten BaTiO₃-Daten angewendet werden. Dabei werden keine veränderten Annahmen für die DOS der Anfangs- und Endzustände getroffen, da die Zustandsdichten und die Bandstruktur für schwach reduzierte Proben nicht bekannt sind.

Der Verlauf der PEEM-Intensität für die P_{\rightarrow} - und die P_{\downarrow} -Domänen ist prinzipiell gleich. Beide Kurven lassen sich durch Verschiebung auf der Energieachse ineinander überführen. Dabei steigt die PEEM-Intensität für die BaTiO_3 -Domänen weniger steil an als für $\text{Ag}(001)$, wie in der Auftragung in einem größeren Energieintervall in Abb. 4.10(b) deutlich wird. Die Ag-Daten wurden mit einem Faktor multipliziert, um diese mit denen von BaTiO_3 in einem Bereich bis 4,35 eV vergleichen zu können. Beschreibt man die BaTiO_3 -Daten ebenfalls mittels Gleichung 4.2, erhält man eine Halbwertsbreite der Gausskurve von 940 meV. Die zusätzliche Verbreiterung im Vergleich zu $\text{Ag}(001)$ ist signifikant. Es kann dabei ausgeschlossen werden, dass sie durch den experimentellen Aufbau oder veränderte Eigenschaften der Laserpulse verursacht wird, da beide Experimente unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Die Ursache ist demzufolge in den Eigenschaften der BaTiO_3 -Probe zu suchen. Am Ende des Abschnitts werden zwei mögliche Erklärungen diskutiert.

Abbildung 4.10(c) zeigt die Asymmetrie zwischen P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen als Funktion der Photonenenergie. Dabei ergeben sich die Punkte durch Berechnung aus den jeweiligen Messdaten und die durchgezogene Linie durch Berechnung aus den jeweils angepassten Kurven. Man sieht, dass auch hier das Modell die Datenpunkte im Rahmen der Messgenauigkeit gut beschreibt. Wie zu Beginn dieses Abschnitts erläutert, fällt die Asymmetrie kontinuierlich ab mit steigendem Abstand von der Photoemissionsschwelle. Der vergleichsweise geringe Abfall ist auf die stark verbreiterte Schwelle zurückzuführen. Mögliche Ursachen hierfür sollen im Folgenden diskutiert werden.

Hagendorf konnte durch systematische Untersuchungen zeigen, dass die im UPS gemessene Austrittsarbeit deutlich vom Reduktions-Oxidations-Zustand, d.h. der Konzentration der Sauerstofffehlstellen abhängt [101]. Nimmt man nun an, dass die Fehlstellenkonzentration lokal auf der Probe variiert, liegen lokal unterschiedliche Austrittsarbeiten vor. Die Bereiche konstanter Fehlstellendichte müssen dabei klein sein verglichen mit dem Abbildungsmaßstab des PEEM, da man sonst derartige Bereiche anhand ihrer Photoemissionsausbeute gut im Bild unterscheiden könnte. Einen Vergleich der PEEM-Daten mit dem UPS-Spektrum nahe der Fermi-Energie zeigt Abbildung 4.11(a) für eine P_{\rightarrow} -Domäne von BaTiO_3 und für $\text{Ag}(001)$. Eine Anpassung der UPS-Daten mit der Faltung einer thermisch verbreiterten, untergrundangepassten Stufenfunktion mit einer Gaußfunktion liefert für $\text{Ag}(001)$ eine Halbwertsbreite der Gaußfunktion von (102 ± 3) meV, was der experimentellen Energieauflösung des Analysators entspricht. Ähnlich verbreitert sind auch die BaTiO_3 -Daten im UPS-Experiment bei einer Halbwertsbreite von (130 ± 11) meV. In der Gegenüberstellung in Abb. 4.11(a) wird deutlich, dass die Verbreiterung der PEEM-Daten für Ag etwas geringer als im UPS ist. Im Gegensatz dazu erkennt man beim BaTiO_3 eine deutliche Verbreiterung. Die Ursache für diese scheinbare Diskrepanz zwischen der PEEM- und der UPS-Messung ist in Teilabbildung (b) erläutert. Die Anregung im UPS erfolgt mit HeI-Strahlung. Elektronen nahe der Fermi-Energie verlassen nach der Anregung die Probe mit einer relativ hohen kinetischen Energie von $(21,2 \text{ eV} - \Phi_{\text{lokal}})$. So variiert zwar lokal die kinetische Energie der Elektronen, diese Unterschiede sind jedoch mit UPS nicht nachweisbar, da man nur im Analysator Zugang zur kinetischen Energie hat. Im Gegensatz dazu werden bei schwelennaher Anregung im PEEM die durch die un-

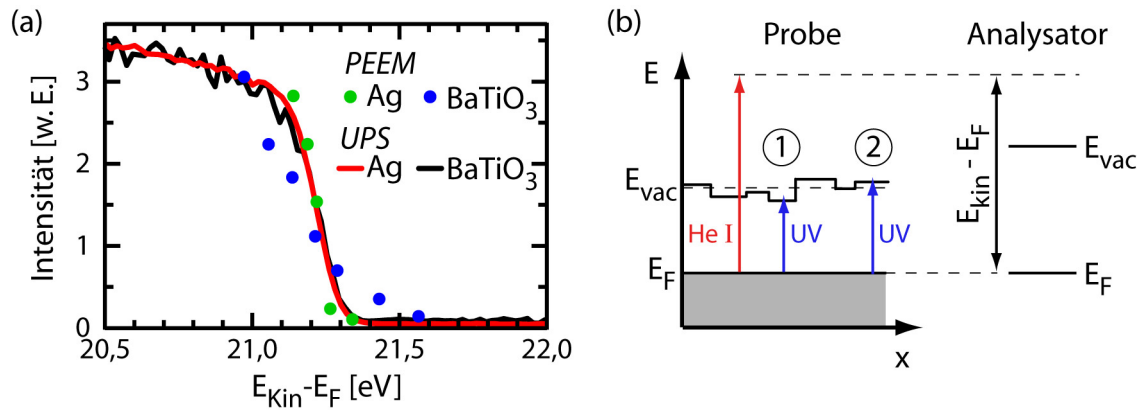


Abb. 4.11: Vergleich der Photoemission nahe der Fermi-Kante im UPS und im PEEM. (a) Die durchgezogenen Kurven geben die UPS-Spektren von Ag (rot) und BaTiO_3 (schwarz) im Energiebereich um die Fermi-Kante wieder. Die Punkte sind mit Hilfe des PEEM gemessen und Abbildung 4.10(a) entnommen. (b) In der schwelennahen Anregung im PEEM-Experiment wirken sich lokale Variationen der Austrittsarbeit auf die Energieverteilung der Elektronen aus, wohingegen im UPS durch die schwellenferne Anregung keine Variation nachgewiesen werden kann.

terschiedlichen Austrittsarbeiten auftretenden Unterschiede in der Photoemission direkt sichtbar gemacht (vgl. Diskussion zu Abb. 4.9). Dabei spürt ein Photoelektron, das vor die Probenoberfläche angeregt wird, ein effektives Fernfeldpotential, das dem mittleren Potential entspricht. Im Fall von Anregung ① in Abb. 4.11(b), wo das lokale Potential geringer als das effektive Potential ist, führt dies dazu, dass das Elektron zurück in die Probe gelangt. Betrachtet man nun Anregung ②, wo das lokale Potential größer als das Fernfeldpotential ist, kann das Elektron die Probe verlassen und die PEEM-Optik passieren. Demnach wirken sich lokale Variationen der Austrittsarbeit klar auf die Energieverteilung der Elektronen im PEEM aus, während im UPS durch die schwellenferne Anregung keine Verbreiterung der Fermi-Kante beobachtet werden kann.

Eine weitere mögliche Erklärung für den langsamen Anstieg der Photoemission von BaTiO_3 nahe der Schwelle im PEEM ist in Abb. 4.12 dargestellt [145]. Die Abbildung zeigt einen Ausschnitt der von Filippetti *et al.* mittels LDA⁴ berechneten Bandstruktur eines idealen BaTiO_3 -Kristalls. Obwohl in den Experimenten ein schwach reduzierter Kristall verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass die Struktur im Leitungsbandbereich nur wenig verändert ist, da sie von Ti 3d-Zuständen gebildet wird. Wie im Zusammenhang mit den UPS-Messungen in Abb. 4.4 diskutiert wurde, befindet sich das Fermi-Niveau knapp unterhalb der Leitungsbandunterkante und es wird eine etwa konstante Zustandsdichte zwischen der Valenzbandoberkante und der Fermi-Energie beobachtet. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei den Zuständen in der Bandlücke um Defektzustände handelt. Diese sind im Ortsraum stark lokalisiert und im k-Raum nahezu dispersionslos. Das bedeutet, dass für schwach reduziertes BaTiO_3 bei schwelennaher Photoemission am Fermi-Niveau Zustände mit (nahezu) beliebiger k-Komponente

⁴Abk. des Engl. *Local Density Approximation*

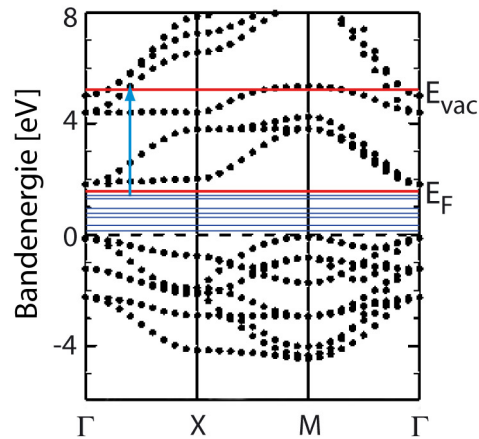


Abb. 4.12: Auszug aus der durch Filippetti *et al.* mittels LDA berechneten Bandstruktur von idealem BaTiO_3 [145]. Die Lage des Fermi- und Vakuumniveaus ist aus UPS-Messungen an einer schwach reduzierten Probe bekannt und ist jeweils durch eine rote Linie markiert. Die blauen Niveaus in der Bandlücke repräsentieren im Ortsraum lokalisierte Defektzustände, wie sie beispielsweise durch Sauerstofffehlstellen erzeugt werden.

zur Verfügung stehen. Entsprechend den UPS-Messungen beträgt die Austrittsarbeit der Probe ($3,80 \pm 0,15$) eV. Demnach liegen in der gezeigten Bandstruktur oberhalb des Vakuumniveaus in ΓX -Richtung kontinuierlich Zustände vor. Regt man nun mit UV-Licht einer festen Photonenenergie $h\nu$ an, so ist stets ein Übergang zwischen einem Trapniveau und dem Leitungsband möglich, wenn der energetische Abstand zur Photonenenergie passt, da auf Grund der verschwindenden Dispersion immer die Impulserhaltung gewährleistet ist. Dies ist der essentielle Unterschied zur schwelennahen Photoemission der $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche, da hier der k -Raum auf dem sp -Band klar begrenzt ist und die Anregung nicht resonant erfolgt. Im Gegensatz dazu stehen beim BaTiO_3 quasi alle k -Vektoren in ΓX -Richtung zur Verfügung und die Anregung erfolgt aus Defektzuständen in der Bandlücke resonant in Zustände des BaTiO_3 .

Zur endgültigen Klärung des langsameren Anstiegs der Photoemission von BaTiO_3 nahe der Schwelle ist es notwendig energie- und winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen durchzuführen, um u.a. die genaue Bandstruktur zu klären. Obwohl das beobachtete Verhalten noch nicht im Detail aufgeklärt ist, lässt sich jedoch eine weitere wichtige Größe aus der in Abb. 4.10(a) gezeigten Messung ableiten. Geht man von der Annahme aus, dass die mittlere Sauerstofffehlstellenkonzentration unabhängig von der jeweiligen ferroelektrischen Domäne ist, so spiegelt die Energieverschiebung zwischen den Kurven für P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen direkt die Differenz in den Oberflächenpotentialen wider. Aus den Fitkurven von Abb. 4.10(a) ergeben sich nach Gleichung 4.2 für die jeweiligen Startenergien E_0 Werte von 4,75 bzw. 4,88 eV. Der so gewonnene Differenzwert von 130 meV ist in der gleichen Größenordnung wie der von Kalinin *et al.* mittels EFM⁵ und SSPM gemessene von etwa 80 meV [128]. Allerdings sind die beiden Werte nicht direkt miteinander

⁵Abk. des Engl. *Electrostatic Force Microscopy*

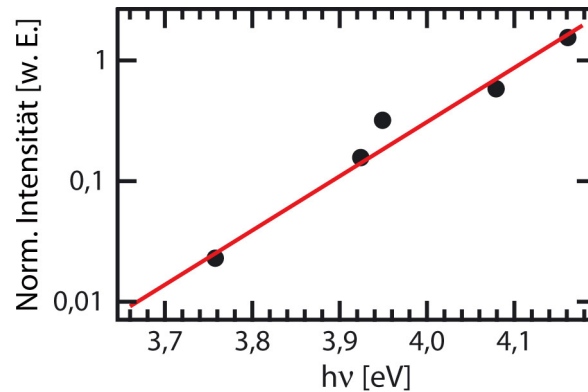


Abb. 4.13: Logarithmische Auftragung der analog zu Abb. 4.10(a) gemessenen und auf die Laserleistung normierten PEEM-Intensität einer P_{\rightarrow} -Domäne als Funktion der Photonenenergie. Die Nachweisschwelle im PEEM wurde zu 0,01 abgeschätzt und resultiert in einer Photoemissionsschwelle von 3,67 eV.

vergleichbar, da die Messungen von Kalinin *et al.* unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurden, wo die Abschirmung der Polarisationsladung eine wichtige Rolle spielt.

In einer weiteren wellenlängenabhängigen Messung an $\text{BaTiO}_3(001)$ im PEEM wurde die Photoemissionsschwelle bestimmt. Das Ergebnis für eine P_{\rightarrow} -Domäne ist in Abb. 4.13 gezeigt. Analog zu der in Abb. 4.10(a) gezeigten Messung ist die PEEM-Intensität auf die Laserleistung normiert. Außerdem erfolgten beide Experimente unter gleichen Bedingungen, so dass die Absolutwerte der Intensitäten direkt miteinander verglichen werden können. Bei üblichen Belichtungszeiten (1 bis 10 s) und UV-Laserleistungen (100 bis 500 μW) muss die Signalintensität bei der in Abb. 4.13 angewendeten Normierung mindestens ca. 0,01 betragen, um vom Hintergrund unterscheidbar zu sein. Anhand dieser Abschätzung wird die Photoemissionsschwelle von P_{\rightarrow} -Domänen zu etwa 3,67 eV bestimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der im UPS für schwach reduzierte Proben ermittelten Austrittsarbeit von $(3,80 \pm 0,15)$ eV.

4.3.2 Polarisationsabhängigkeit des Domänenkontrasts

Nutzt man linear polarisiertes Licht zur Anregung, so ist auf Grund der Symmetrie der Anfangszustände die Photoemissionsintensität abhängig von der Polarisationsrichtung. Jedoch ist auch bei aus Symmetriegründen verbotener Emission in Normalenrichtung die gemessene Intensität nicht Null, da stets einige Photoelektronen durch Streuprozesse die Oberfläche verlassen können. Neben dieser durch die Auswahlregeln begründeten Variation der Intensität für unterschiedliche Polarisierungen des Lichts können auch dichroitische Effekte beobachtet werden, wenn die Experimentalgeometrie eine Händigkeit aufweist [146]. Diese werden vorwiegend zur Untersuchung magnetischer Materialien genutzt, wo auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung die Magnetisierung bevorzugt entlang gewisser Kristallachsen ausgerichtet ist. Diese Richtung ist für verschiedene magnetische Domänen unterschiedlich und es kann ein Dichroismus zwischen den Domänen beobachtet wer-

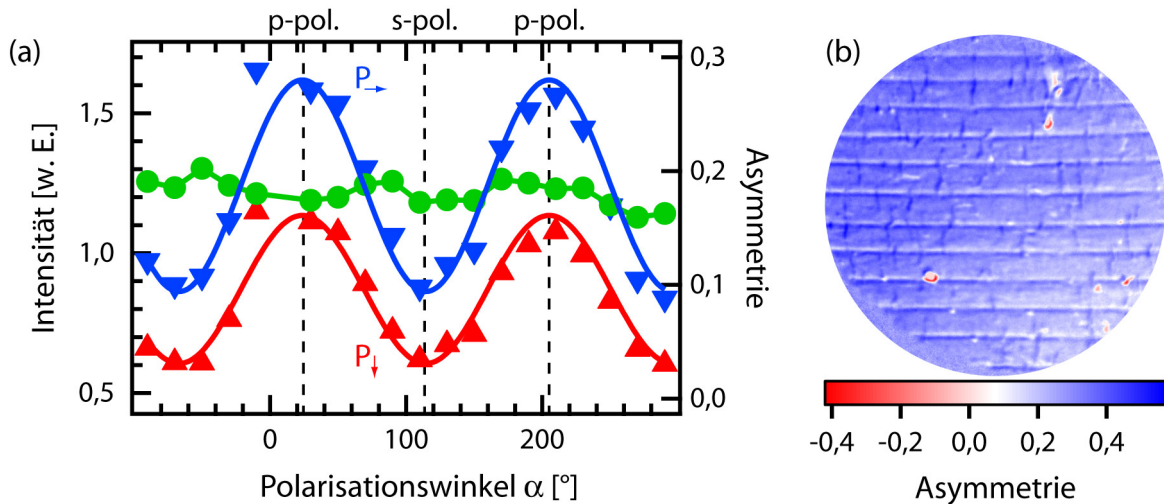


Abb. 4.14: (a) PEEM-Intensität von P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen sowie die Asymmetrie zwischen beiden als Funktion des Polarisationswinkels α (grüne Kurve). (b) Zweidimensionale Darstellung der Asymmetrie der mit p- und s-polarisiertem Licht gemessenen P_{\rightarrow} - P_{\downarrow} -Domänenkonfiguration.

den.

Generell ist linearer Dichroismus in der Valenzbandphotoemission auch für nicht-magnetische Materialien denkbar, jedoch sind nur spärlich Hinweise in der Literatur zu finden. Im Fall der $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche ist linearer Dichroismus auf Grund der Formanisotropie zwischen a- und c-Domänen vorstellbar, die zu Unterschieden in der Bandstruktur für verschiedene ferroelektrische Domänen führen kann. Leider liegen weder entsprechende Messungen noch Berechnungen vor. Man kann jedoch die Berechnungen der DOS von Fechner *et al.* als Hinweis auf einen derartigen Einfluss deuten, wo klar gezeigt werden konnte, dass in den oberflächennahen Lagen die elementspezifische DOS von der Richtung der elektrischen Polarisation abhängt [129].

Abbildung 4.14(a) zeigt die im PEEM gemessene Intensität von P_{\rightarrow} - und P_{\downarrow} -Domänen einer streifenartigen Domänenstruktur in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel α (Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor und der Lichteinfallsebene, s. Abb. 3.7(b)). Die experimentellen Voraussetzungen für diese Untersuchungen waren allerdings eingeschränkt, da der Einfallswinkel des Lichts bei dem genutzten PEEM-System mit 65° festgelegt ist. So ließ sich kein streifender Lichteinfall, bei dem eventuell auftretende dichroitischen Effekte am stärksten sind, realisieren. Die Maxima der beiden Kurven in Abb. 4.14(a) liegen bei 24° und 204° entgegen der erwarteten 0° und 180° für p-polarisiertes Licht. Die Ursache für die Abweichung war in dem UHV-Fenster am PEEM zu suchen, welches die Polarisation zusätzlich um 24° dreht, wie in einem separaten Messaufbau nachgewiesen werden konnte. Die Asymmetrie zwischen beiden Domänen (grüne Kurve) ist im Rahmen der Nachweisgenauigkeit unabhängig von der Polarisation des Lichts und beträgt im Mittel $0,18 \pm 0,01$. Desweiteren ist in Abb. 4.14(b) die zweidimensionale Asymmetrie zwischen der mit p- und der mit s-polarisiertem Licht gemessenen P_{\rightarrow} - P_{\downarrow} -Domänenkonfiguration dargestellt. Auch hier erkennt man keinen signifi-

kanten Unterschied zwischen den verschiedenen Domänen, nur Defektstrukturen der Oberfläche heben sich deutlich ab. Betrachtet man das Asymmetriebild verschiedener anderer Winkelkombinationen, so ergibt sich ein ähnliches Bild. Demnach kann bei der verwendeten Photonenenergie von 4,13 eV in der winkelintegrierenden PEEM-Messung kein linearer Dichroismus zwischen P_→- und P_↓-Domänen beobachtet werden.

4.4. Oberflächendomänen oberhalb T_C

Alle bisher in diesem Kapitel vorgestellten PEEM-Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Im Folgenden soll diskutiert werden, wie sich die ferroelektrische Domänenstruktur der BaTiO₃(001)-Oberfläche bei erhöhten Temperaturen verhält. Abbildung 4.15(a) zeigt eine Domänenkonfiguration bei Raumtemperatur, die aus breiten P_→- und schmalen P_↓-Domänen besteht. Das Profil entlang der roten, 20 μm breiten Linie ist in Abb. 4.15(d) gezeigt. Die verschiedenen Domänentypen sind entsprechend ihrer Photoemissionsintensität farblich gekennzeichnet. Wird nun die Probenoberfläche erhöht, bleibt die Domänenstruktur über einen weiten Bereich nahezu unverändert. Bei einer Temperatur von (398 ± 1) K findet eine Umkehr des Domänenkontrasts statt. Die Probenoberfläche nach der Kontrastinversion ist in Teilabb. (b) mit dem entsprechenden Profil in Teilabb. (e) gezeigt. Die

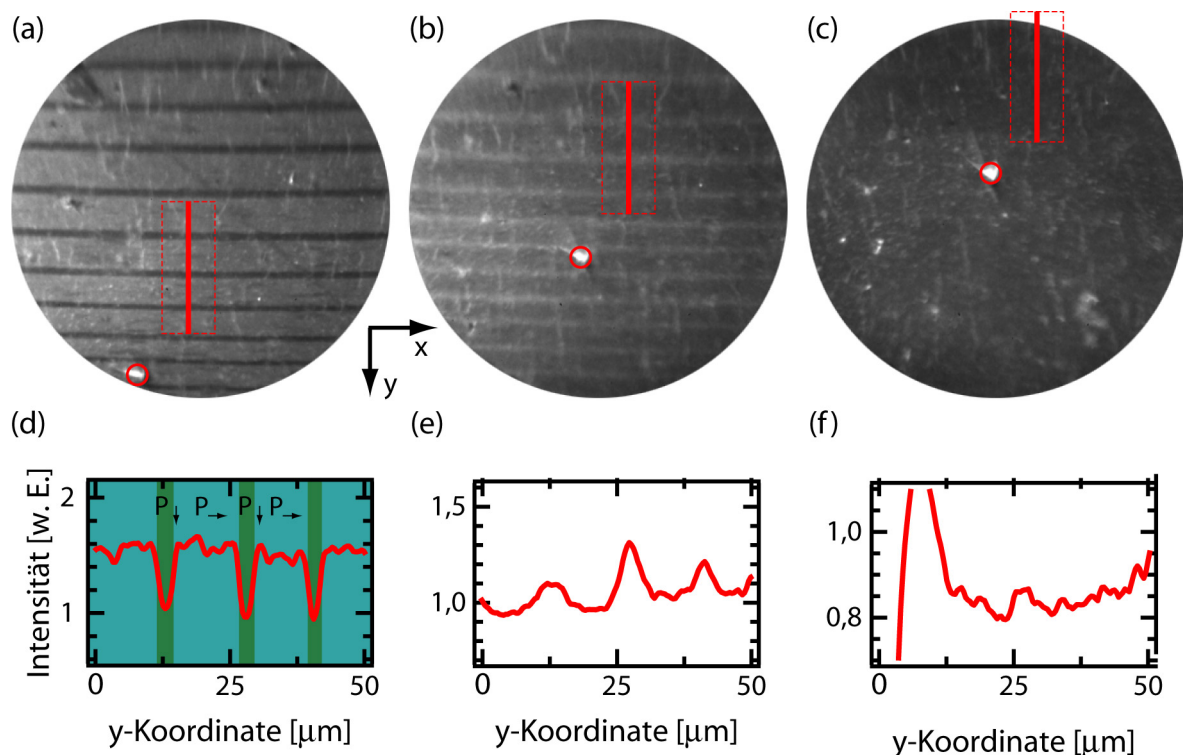


Abb. 4.15: (a)-(c) PEEM-Messungen einer anfänglichen P_→-P_↓-Domänenkonfiguration bei verschiedenen Temperaturen (FOV=150 μm, hν = 4,35 eV). (d)-(f) Profillinien gemessen oberhalb des markierten Defekts entlang der 20 μm breiten Linien in (a)-(c). (a) & (d): 305 K; (b) & (e): 399 K, (c) & (f): 513 K.

Position der Domänenwände bleibt dabei weitestgehend unverändert. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt das Domänenmuster bestehen, wobei sich der Kontrast kontinuierlich verringert bis er bei einer Temperatur von etwa 510 K komplett verschwindet. Eine in-situ PEEM-Messung bei 513 K ist in Abb. 4.15(c) zusammen mit dem zugehörigen Profil (f) dargestellt. Letzteres zeigt zwar Erhebungen, welche jedoch auf hell leuchtende Defekte der Oberfläche zurückgeführt werden können und in keinem Zusammenhang zu der vorherigen Domänenstruktur stehen.

Eine detailliertere Analyse der Entwicklung der ferroelektrischen Domänenstruktur zwischen 304 und 523 K erlaubt Abb. 4.16. In Teilabb. (a) sind die Profile identischer Probenbereiche aus PEEM-Bildern, die bei verschiedenen Probertemperaturen gemessen wurden, aneinandergesetzt. Die drei in Abb. 4.15 gezeigten Profile sind Beispiele davon. Zwischen Raumtemperatur und etwa 370 K können keine signifikanten Änderungen der Domänenstruktur beobachtet werden. Bei hö-

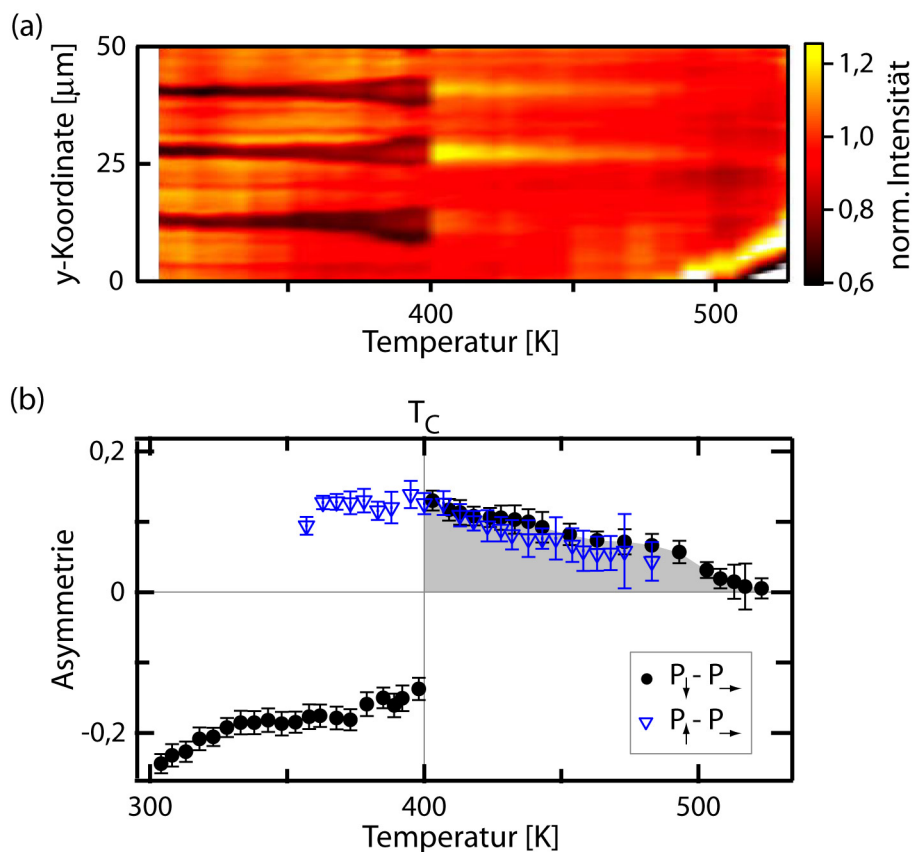


Abb. 4.16: (a) Intensitätsprofile gemessen bei ansteigender Temperatur entlang der roten Linie in den PEEM-Aufnahmen der Abb. 4.15. Aneinandergesetzt veranschaulichen sie die temperaturabhängige Entwicklung des Domänenkontrasts. Die Profillinien sind jeweils auf die Photoemissionsausbeute der P_{\rightarrow} -Domänen normiert. (b) Temperaturabhängigkeit der Asymmetrie zwischen P_{\downarrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen (schwarze Punkte). Zum Vergleich ist außerdem ein Datensatz einer anderen Probenstelle gezeigt (offene, blaue Dreiecke), an der bei Raumtemperatur eine P_{\uparrow} - P_{\rightarrow} -Domänensequenz vorlag.

heren Temperaturen kommt es zu einer leichten lateralen Verschiebung der Domänenwände, was zu einer Verbreiterung der P_↓- und einer Verschmälerung der P_→-Domänen führt. Vermutlich ist dies die Reaktion der ferroelektrischen Domänen auf die veränderte Verspannung des Kristalls auf Grund der erhöhten Temperatur. Derartige Verspannungsänderungen wirken sich auch auf andere makroskopische Größen aus und führen beispielsweise zur Verringerung der spontanen Polarisati-on [50]. Eine weitere mögliche Erklärung liefert die von Kalinin *et al.* gemessene Verringerung der Tetragonalität der Einheitszellen, die bereits bei Temperaturen weit unterhalb des Curie-Punktes einsetzt [147]. Diese würde, wie hier beobachtet, eine Verbreiterung von P_{↓,↑}- und Verschmälerung von P_→-Domänen bevorzugen, um die temperaturbedingten Spannungen zu minimieren.

Bei einer Temperatur von 398 K findet wieder die beschriebene Kontrastinversion der Domänenstruktur statt. Es ist davon auszugehen, dass diese eintritt, wenn der Curie-Punkt für Volumen-BaTiO₃ erreicht ist. Der invertierte Kontrast des Domänenmusters nimmt dann kontinuierlich mit steigender Temperatur ab und verschwindet oberhalb von 510 K komplett. Quantitativ ist die Asymmetrie zwischen den (ursprünglichen) P_↓-P_→-Domänen als Funktion der Temperatur in Abb. 4.16(b) mit Hilfe der schwarzen Datenpunkte dargestellt. Zum Vergleich ist durch die blauen Dreiecke eine weitere Messung gezeigt, bei der bei Raumtemperatur eine P_↑-P_→-Domänenkonfiguration vorlag. Hier besitzt die Asymmetrie zunächst positive Werte und bleibt etwa konstant bis zur Curie-Temperatur. Am Phasenübergang findet jedoch keine Kontrastinversion statt. Allerdings nimmt auch hier die Asymmetrie, d.h. der Kontrast, kontinuierlich mit steigender Temperatur ab. Beide Datensätze wurden bei etwas unterschiedlicher Photonenenergie gemessenen (4,35 eV bzw. 4,27 eV) und auch die Oberfläche befand sich in unterschiedlichen Präparationszuständen. Nach den Überlegungen der vorangehenden Abschnitte hat beides Einfluss auf die absoluten Werte der Asymmetrie. Diese sind jedoch nicht von primärer Relevanz, da der beobachtete Trend von vorrangigem Interesse ist und dieser unabhängig von der Photonenenergie und der detaillierten UHV-Präparation ist. Daher wurde zur besseren Vergleichbarkeit beider Datensätze die Asymmetrie der P_↑-P_→-Domänenkonfiguration mit einem Faktor von 1,5 multipliziert. Generell lässt sich festhalten, dass unabhängig von der anfänglichen Domänenstruktur bei Raumtemperatur, die ursprünglich dunkleren P_↓- und die ursprünglich helleren P_↑-Domänen oberhalb von T_C eine höhere Photoemissionsintensität als die ursprünglichen P_→-Domänen zeigen.

Bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel wurden Messungen von Kalinin *et al.* an BaTiO₃ unter Umgebungsbedingungen angesprochen, in denen ebenfalls Domänenmuster oberhalb von T_C mit Hilfe von SSPM abgebildet werden konnten. Diese waren strukturell identisch zu denen bei Raumtemperatur. Die Differenz der Oberflächenpotentiale war jedoch deutlich erhöht ohne Änderung des Vorzeichens [127,128,147]. Im Gegensatz zu unseren Beobachtungen unter UHV-Bedingungen ergaben sich keine Unterschiede im Verhalten der P_↓- und P_↑-Domänen am Curie-Punkt. Desweiteren nahm die Potentialdifferenz und somit der Kontrast zwischen verschiedenen Domänen mit der Zeit ab. Kalinin *et al.* untersuchten die Zeitabhängigkeit des Oberflächenpotentials bei einer Probertemperatur von 410 K [127,147]. Bereits in den ersten 15 Minuten fiel das Potential auf 30% und nach 60 Minuten auf unter 10 % des ursprünglichen Wertes ab. Nach etwa 2,5 Stunden war dann die

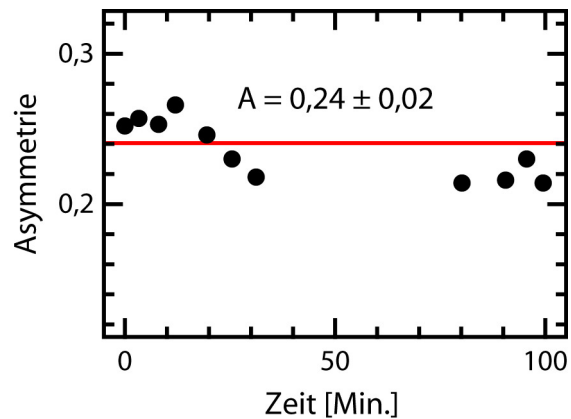


Abb. 4.17: Zeitabhängigkeit der Asymmetrie der Domänenstrukturen nach Überschreiten von T_C , gemessen bei einer Temperatur von 420 K.

zweidimensionale Verteilung des Potentials zufällig und eine Korrelation zu der ursprünglichen Domänenstruktur kaum noch herstellbar. Diese Beobachtungen wurden erklärt durch geladene Adsorbate auf der Oberfläche. Nachdem bei Überschreiten von T_C keine elektrische Polarisation des Gitters mehr besteht, sind die Abschirmladungen unkompensiert und das Potential vergrößert unter Beibehaltung des Vorzeichens seinen Wert. Gleichzeitig gibt es durch die fehlende spontane Polarisation keine domänenspezifische Bindung unterschiedlich geladener Adsorbate mehr. Im Laufe der Zeit kommt es zur Desorption bzw. lateralen Diffusion der Adsorbate, was mit einer kontinuierlichen Verringerung des Oberflächenpotentials einhergeht, bis schließlich keine Strukturen mehr zu beobachten sind. Derartige zeitabhängige Effekte können in dem hier vorgestellten Experiment ausgeschlossen werden. Abbildung 4.17 zeigt die Asymmetrie der Domänenstruktur bei einer Temperatur von etwa 420 K, d.h. oberhalb des Curie-Punktes, als Funktion der Zeit. Während einer Dauer von etwa 100 Minuten bleibt der Kontrast im Rahmen der Genauigkeit konstant und zeigt keinen so deutlichen Abfall, wie von Kalinin *et al.* beschrieben. Der Kontrast zu den verschiedenen Zeiten wurde nicht an der gleichen Probenposition ermittelt, sondern an verschiedenen Stellen ansonsten gleichartiger Domänen. Dies ist die Ursache für die beobachteten, vergleichsweise großen Schwankungen von etwa 8 %.

Kühlt man nach Heizen auf Temperaturen oberhalb 510 K die Probe wieder ab, entstehen bis zum Curie-Punkt zunächst keine neuen Domänenstrukturen. Dies belegt Abb. 4.18(a), die die gleiche Probenstelle wie in Abb. 4.15 beim Abkühlen knapp oberhalb des paraelektrisch-zu-ferroelektrisch-Phasenübergangs zeigt. Beim Erreichen des Curie-Punktes des Volumens kommt es zur Ausbildung neuer Domänenstrukturen (Abb. 4.18(b)). Diese neu entstandene Domänensequenz ist um 90° gegenüber der ursprünglichen gedreht. Sie ist demnach unabhängig von ebendieser Struktur. Es handelt sich auch hier um eine Anpassung an die mechanischen Verspannungen der Probe. Letztere kann sich beim weiteren Abkühlen verändern, so dass die neu entstandenen Domänenstrukturen sich komplett ändern oder auch ganz wieder verschwinden können, wie es im Beispiel von Abb. 4.18(c) der Fall ist. Die in der Bildunterschrift angegebenen Temperaturen die-

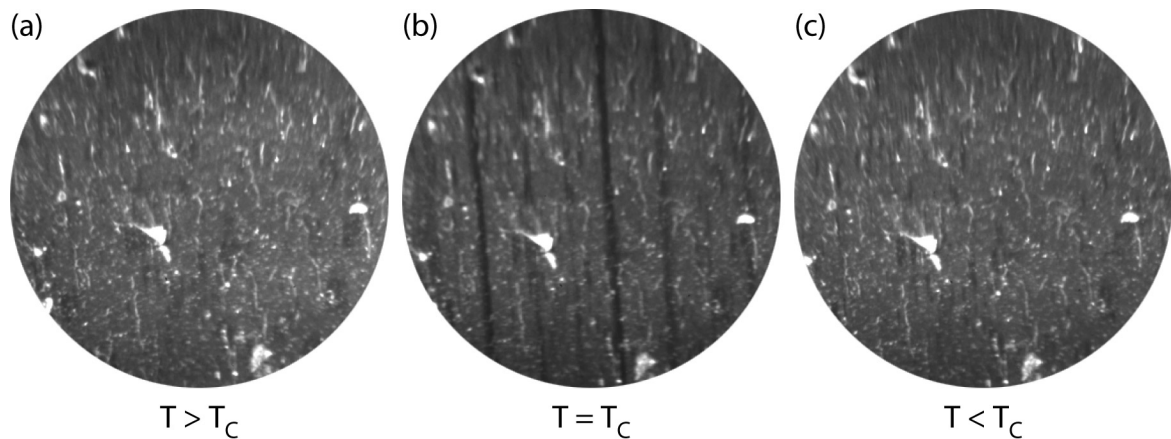


Abb. 4.18: PEEM-Aufnahmen der gleichen Probenstelle wie in Abb. 4.15, aufgenommen beim Abkühlen (a) knapp oberhalb des Curie-Punktes (380 K), (b) am Curie-Punkt (375 K), (c) knapp unterhalb des Curie-Punktes (370 K); (FOV = 150 μm , $h\nu = 4,35 \text{ eV}$).

nen nur zur groben Orientierung, da das Abkühlen ohne Gegenheizen erfolgte. So ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Probentemperatur etwas höher als der vom Thermoelement angezeigte Wert ist. Auf Grundlage zahlreicher anderer Heiz- und Kühlserien kann aber angenommen werden, dass die beobachtete Domänenneubildung tatsächlich bei T_C stattfindet.

Heizt man die Probe auf Temperaturen nur knapp oberhalb des Curie-Punktes, so dass der Domänenkontrast nicht temperaturbedingt verschwindet, bleiben die Strukturen auch beim Abkühlen bis T_C unverändert. Abbildung 4.19 zeigt eine Heiz- und Abkühlserie, die bei Raumtemperatur ebenfalls mit einer P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} -Domänensequenz startete (Teilabb. (a)). Die dünnen, hellen horizontalen Streifen deuten zusätzlich auf das Vorliegen von P_{\uparrow} -Domänen hin. Mit Hilfe der UV-Lampe wurde die Probe auf Temperaturen oberhalb des Curie-Punktes geheizt (Teilabb. (b)). Die ursprünglichen P_{\downarrow} - zeigten, wie erwartet, eine Kontrastinversion gegenüber den P_{\rightarrow} -Domänen und behielten sonst ihre räumliche Anordnung bei. Nach Abschalten der UV-Lampe begann die Probe abzukühlen. Die Abbildungen 4.19 (c)-(e) zeigen die Domänenstruktur unmittelbar am Phasenübergang. Zunächst bildete sich eine Abfolge sehr schmaler P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} -Domänen zusätzlich zu den P_{\uparrow} -Domänen (Teilabb. (c)). Diese liefen dann zu wenigen breiten Domänen zusammen (Teilabb. (d)) und es blieben nur vereinzelt horizontale P_{\downarrow} -Streifen bestehen (Teilabb. (e)). Im Verlauf des weiteren Abkühlens verschwanden diese allerdings vollständig und bei Raumtemperatur lag eine streifenförmige P_{\uparrow} - P_{\rightarrow} -Domänensequenz vor (Teilabb. (f)). Zusätzlich fand man noch kleine vertikale P_{\downarrow} -Strukturen. Der Vergleich der beiden Strukturen bei Raumtemperatur vor und nach dem Heiz-Kühl-Experiment (Teilabb. (a) und (f)) zeigt, dass die räumliche Verteilung der Domänen in diesem Fall erhalten blieb, sich die Art der beobachteten Domänen jedoch veränderte.

Ein weiteres Experiment, bei dem die UV-Lampe zum Heizen der Probe diente, ist in Abb. 4.20 gezeigt. Bei Raumtemperatur, d.h. in Teilabb. (a), ist schwach eine Abfolge von streifenförmigen P_{\uparrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen zu erkennen. Nach Überschreiten des Curie-Punktes lagen ebenfalls nur schwach dünne, helle Streifen vor (Teilabb.

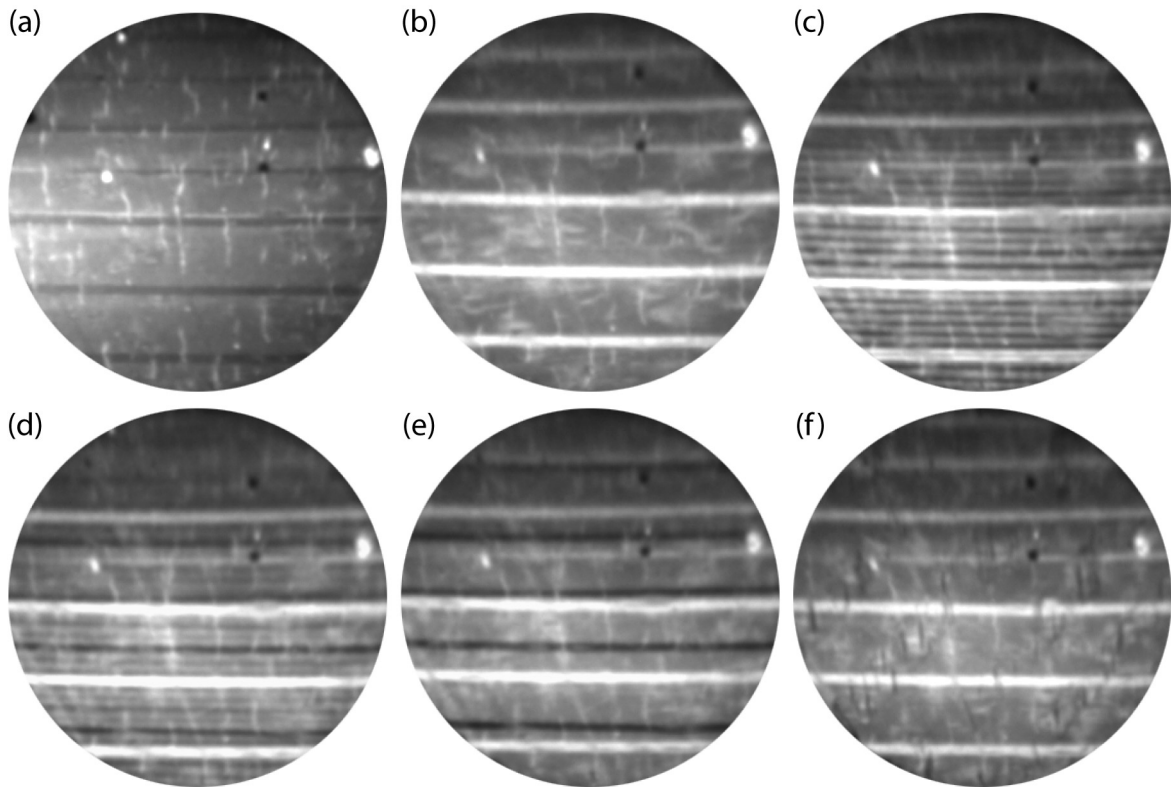


Abb. 4.19: Heiz- und Abkühlserie einer ursprünglichen P_{\downarrow} - P_{\rightarrow} -Domänenkonfiguration bei Raumtemperatur. Eine genaue Temperaturangabe ist jeweils nicht möglich, da zum Heizen die UV-Lampe genutzt wurde. Daher sind die folgenden Temperaturangaben stets auf T_C bezogen: (a) $T = RT$, (b) $T > T_C$, (c)-(e) $T \approx T_C$, (f) $T = RT$ (FOV = 150 μm , $h\nu = 4,28 \text{ eV}$).

(b)). In den Teilabbildungen (c)-(e) ist die Probe beim Kühlen am Phasenübergang zu sehen. Es entstanden zunächst breite P_{\rightarrow} - und schmale P_{\downarrow} -Domänen (Teilabb. (c)). Sofort nach deren Entstehung spalteten jedoch die P_{\rightarrow} -Domänen etwa mittig auf und es wurde jeweils eine P_{\downarrow} -Domäne keilförmig eingeschoben (Teilabb. (d)). Dieser Vorgang fand mehrmals statt bis eine sehr feine Domänenstruktur vorlag (Teilabb. (e)). Diese war jedoch im Verlauf des weiteren Kühlens nicht stabil und bei Raumtemperatur stellte sich wieder eine Abfolge aus breiten P_{\rightarrow} - und schmalen P_{\downarrow} -Domänen ein. Analog zu den Überlegungen im Umfeld von Abb. 4.8 ist auch hier davon auszugehen, dass die beobachtete Aufspaltung der Domänen nahe T_C eine Anpassung an vorliegende Verspannungen im Kristall ist. Diese unterliegen allerdings weiterer Veränderung durch die thermischen Einflüsse auf den Kristall. Im Folgenden sollen nun verschiedene Modelle vorgestellt und bewertet werden, um die Beobachtung zu erklären, dass oberhalb des Curie-Punktes die ursprünglichen P_{\downarrow} - und P_{\uparrow} -Domänen gleichartig erscheinen. Generell kann davon ausgegangen werden, dass es sich um ein Phänomen handelt, dass sich auf die obersten Lagen des Einkristalls beschränkt, da die Temperaturabhängigkeit der BaTiO_3 -Domänenstruktur am Einkristall bereits vielfach untersucht wurde. Dabei kamen jedoch stets Methoden zum Einsatz, deren Messsignal über eine größere Probentiefe gemittelt wird. Zu den oberflächenempfindlicheren Methoden zählen hierbei

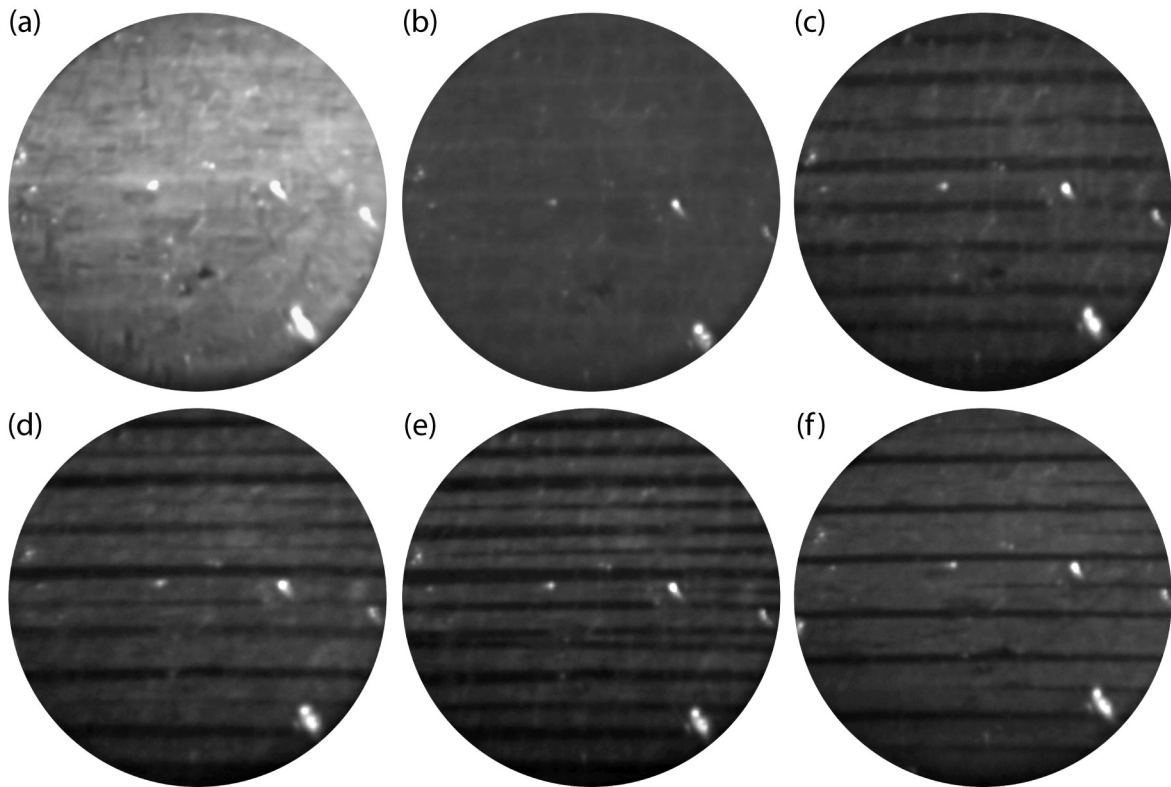


Abb. 4.20: Heiz- und Abkühlserie einer ursprünglichen $\text{P}_{\uparrow}\text{-P}_{\rightarrow}$ -Domänenkonfiguration mit schwachem Kontrast bei Raumtemperatur. Auch hier wurde zum Heizen die UV-Lampe genutzt: (a) $T = \text{RT}$, (b) $T > T_C$, (c)-(e) $T \approx T_C$, (f) $T = \text{RT}$ (FOV = $150 \mu\text{m}$, $h\nu = 4,71 \text{ eV}$).

zum Beispiel das SEM und PFM⁶, aber auch hier beträgt die Signaltiefe bis zu 100 nm. Im Gegensatz dazu ist PEEM viel empfindlicher, da die Photoelektronen aus den obersten Atomlagen stammen.

1. Modell: Die ursprünglichen P_{\downarrow} -Domänen werden oberflächenbedingt destabilisiert und gehen am Phasenübergang in P_{\uparrow} -artige Domänen über. Damit würde die Kontrastinversion für die $\text{P}_{\downarrow}\text{-P}_{\rightarrow}$ - und der konstante Kontrast für die $\text{P}_{\uparrow}\text{-P}_{\rightarrow}$ -Domänenkonfiguration erklärt. Dieses Modell resultiert demnach in einer ferroelektrischen Oberfläche oberhalb T_C , die 4 stabile a-Domänen und eine stabile c-Domäne besitzt. Eine mögliche Erklärung für ein solches Szenario wäre, dass die Verspannung in der Oberflächenschicht unterschiedlich für die verschiedenen Domänenkonfigurationen ist. Wie beispielsweise Haeni *et al.* für SrTiO_3 zeigen konnten, würde dies dazu führen, dass verschiedene Phasenübergangstemperaturen vorliegen [151]. Demnach wäre denkbar, dass der Phasenübergang für P_{\downarrow} -Domänen bei etwa 400 K liegt und der für P_{\uparrow} -Domänen bei einer deutlich höheren Temperatur von 510 K. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Umwandlungspunkten erscheint jedoch sehr hoch und es ist schwer vorstellbar, dass zwei Einheitszellen, die prinzi-

⁶Abk. des Engl. *Piezoresponse Force Microscopy*; Einen guten Überblick über die Hintergründe und Möglichkeiten bei der Untersuchung von Ferroelektrika mittels PFM geben u.a. [148–150].

piell die gleiche Struktur haben, jedoch entgegengesetzte spontane Polarisation, so große Unterschiede in der Verspannung aufweisen sollten. Desweiteren würde man aus Analogiegründen für den Phasenübergang bei höheren Temperaturen ebenfalls einen Übergang 1. Ordnung erwarten. Dieses Modell erscheint demnach wenig wahrscheinlich.

2. Modell: Analog der Erklärung von Kalinin *et al.* für die SSPM-Messungen unter Umgebungsbedingungen geht der Einkristall bei T_C vollständig in den paraelektrischen Zustand über. Das verbleibende Streifenmuster wird durch Abschirmladungen erzeugt. Dieses Modell erklärt jedoch nicht, warum für einen Domämentyp eine Kontrastinversion am Phasenübergang beobachtet wird und für den anderen nicht. Desweiteren konnte nachgewiesen werden, dass der Domänenkontrast oberhalb T_C auf einer Zeitskala von 100 Minuten konstant bleibt (s. Diskussion im Umfeld von Abb. 4.17). Generell würde man jedoch erwarten, dass der Kontrast sogar schneller nachlässt als von Kalinin *et al.* beschrieben, da in dem durchgeführten Photoemissionsexperiment ständig Umladungen an der Oberfläche stattfinden und so die Mischung unterschiedlich geladener Adsorbate schneller erfolgt. Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass die unter UHV-Bedingungen beobachteten Domänenstrukturen oberhalb von T_C nicht durch Abschirmladungen verursacht werden und somit anderen Ursprungs als die von Kalinin *et al.* beobachteten sind.
3. Modell: Die tetragonale Verzerrung der Einheitszellen wird an der Oberfläche durch eine ionische Oberflächenrelaxation stabilisiert, wobei nicht notwendigerweise eine spontane Polarisation vorliegen muss. Diese Oberflächenrelaxation ist eine intrinsische Eigenschaft der Perowskitstruktur des BaTiO_3 , bei der sich die Sauerstoffatome etwas nach außen verschieben. Das liegt zum einen daran, dass die Ti- (bzw. Ba-) Atome in Richtung Volumen relaxieren auf Grund der fehlenden Bindungen zum Sauerstoff an der Oberfläche [129,152]. Desweiteren besitzen die O- und die Ti- (bzw. Ba-) Atome unterschiedliche Radien und durch die Relaxation wird der Verlauf der Äquipotentialfläche geglättet [153]. Bei dieser Oberflächenrelaxation kommt es zur Ausbildung eines intrinsischen Oberflächendipols, der stets in Richtung des Kristallinneren gerichtet ist. Diese Relaxation ist in der Literatur stets für TiO_2 -terminierte Oberflächen beschrieben, da diese entsprechend den theoretischen Vorhersagen die energetisch günstigeren sind [129,152]. Analoges gilt jedoch auch für BaO-terminierte Oberflächen [131]. Zur Prüfung des Modells ist es erforderlich, Aussagen zu den Kontrasten zwischen den verschiedenen Domänenstrukturen machen zu können. Hierzu ist es notwendig, die jeweiligen Austrittsarbeiten zu kennen und zu vergleichen. Diese wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Theorie-Gruppe von Prof. Ingrid Mertig durch Dr. Michael Fechner berechnet. Die Details zu den ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen sind in Ref. [131] beschrieben. Im Folgenden sollen nur die Grundannahmen kurz skizziert werden. Für die verschiedenen Strukturen wurden jeweils Kristallscheiben⁷ aus 15 BaTiO_3 -

⁷Engl. *slab*

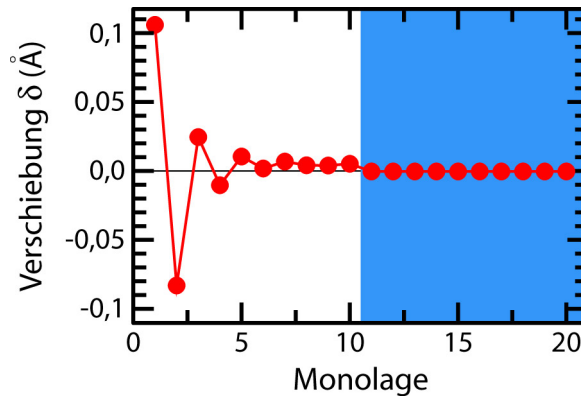


Abb. 4.21: Verschiebung δ zwischen Sauerstoff und Kationen als Funktion der Kristalltiefe. Die obersten 10 Lagen wurden strukturell relaxiert und die darunterliegenden in ihrer kubischen Struktur fixiert.

Einheitszellen und 4 nm Vakuum berechnet. Dabei wurde die Struktur der unteren 10 Einheitszellen festgehalten, wohingegen die oberen 5 relaxieren durften. Dass diese Annahme plausibel ist, kann man in Abb. 4.21 sehen, wo die Verschiebung δ zwischen den Sauerstoffatomen und den Kationen für die verschiedenen Lagen dargestellt ist. Hier wurden für die kubische Struktur die obersten 10 Lagen relaxiert und man erkennt, dass die deutlichsten Änderungen in den obersten Lagen passieren und dann die Verschiebung δ etwa konstant ist und den Gleichgewichtswert annimmt. Im Mittel liegt in den oberen Lagen eine positive Verschiebung vor, die aus der oben beschriebenen Oberflächenrelaxation resultiert.

Die verschiedenen Polarisationsrichtungen wurden modelliert, in dem die Verschiebung δ der unteren Lagen auf den entsprechenden Wert von Volumen- BaTiO_3 festgehalten wurde [129]. Für den P_{\downarrow} -Fall ist die Oberflächenrelaxation verschwindend gering, da sie die gleiche Richtung wie die spontane Polarisation besitzt. Auch für die Strukturen von P_{\rightarrow} -Domänen und den paraelektrischen Fall P_0 ist die Störung durch die Oberflächenrelaxation vergleichsweise klein und klingt innerhalb von 2 Einheitszellen ab. Im Gegensatz dazu kommt es zu einer deutlicheren Relaxation für P_{\uparrow} -Domänen, die erst nach 3 bis 4 Einheitszellen abklingt, da sie der elektrischen Polarisation entgegengerichtet ist.

Die im Folgenden angegebenen Austrittsarbeiten wurden stets für den Fall berechnet, dass eine TiO_2 -terminierte Oberfläche vorliegt. Die daraus abgeleiteten Aussagen gelten jedoch auch für eine BaO -terminierte Oberfläche, da die Relation der Austrittsarbeiten zueinander die Gleiche ist. So erhält man für eine in z-Richtung tetragonal verzerrte Struktur ohne spontane Polarisation eine Austrittsarbeit von 5,73 eV. Falls eine tetragonale Verzerrung in der Oberflächenebene vorliegt, so beträgt die Austrittsarbeit 5,94 eV und ist gleich dem paraelektrischen Fall P_0 . Demnach besitzen nach diesem Modell die ursprünglichen P_{\uparrow} - bzw. P_{\downarrow} -Domänen eine geringere Austrittsarbeit und somit eine höhere Photoemissionsausbeute als die ursprünglichen P_{\rightarrow} -Domänen. Die verschiedenen berechneten Austrittsarbeiten und die zugehö-

rigen Einheitszellparameter sind für die verschiedenen Strukturen in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die durch den Oberflächendipol stabilisierte tetragonale Verzerrung der ur-

Polarisation	Φ (eV)	Orientierung \vec{P}	a	b	c
P_0	5,94	-	3,961	3,961	3,961
P_{\downarrow}	6,28	$[00\bar{1}]$	3,943	3,943	3,993
P_{\uparrow}	4,92	$[001]$	3,943	3,943	3,993
P_{\rightarrow}	5,95	$\langle 100 \rangle$	3,993	3,943	3,943
$P_{\downarrow,\uparrow=0}$	5,73	-	3,943	3,943	3,993
$P_{\rightarrow=0}$	5,94	-	3,993	3,943	3,943

Tab. 4.1: Theoretisch ermittelte Austrittsarbeiten für die verschiedenen Oberflächendomänen mit den zugehörigen Gitterparametern in Å.

sprünglichen $P_{\downarrow,\uparrow}$ -Domänen wird kleiner mit steigendem Abstand von der Oberfläche. Die epitaktische Fehlanpassung an die kubischen Einheitszellen des Volumenkristalls verursacht eine Verspannung innerhalb der Oberflächenschicht, die dadurch reduziert werden kann, in dem Abfolgen von Domänen vorliegen, die in der Oberflächenebene und senkrecht dazu tetragonal verzerrt sind. Die ursprünglichen $P_{\downarrow,\uparrow}$ -Domänen werden durch die Bereiche der P_{\rightarrow} -Domänen stabilisiert. Mit steigender Temperatur verlieren die Einheitszellen kontinuierlich ihre Tetragonalität, was zu einer Angleichung der unterschiedlichen Austrittsarbeiten und somit zu einer Verringerung des Kontrasts führt. Ab einer bestimmten Temperatur nehmen auch alle Einheitszellen an der Oberfläche eine kubische Symmetrie an und es sind keine Domänenstrukturen mehr unterscheidbar. Dabei bleibt ungeklärt, ob die gemessene Temperatur von etwa 510 K dabei eine charakteristische Temperatur ist oder die Lage des tetragonal-zu-kubisch-Übergangs auch von Verspannungen in der Probe abhängt.

Von den drei möglichen Erklärungen für die beobachteten Domänenstrukturen oberhalb von T_C wird klar das dritte Modell, das von einer oberflächeninduzierten Stabilisierung der tetragonalen Verzerrung ausgeht, favorisiert.

Wie bereits erläutert, werden mit dem PEEM die Domänenstrukturen der obersten Lagen abgebildet. Gemäß unserer Beobachtungen sind die Oberflächendomänen unterhalb von T_C identisch mit den Volumendomänen. Bei Erreichen des Curie-Punktes geht das Volumen in den paraelektrischen Zustand über und die Strukturen der Oberfläche bleiben tetragonal verzerrt und behalten somit die bereits vorhandene Struktur bei. Die Tetragonalität nimmt dann kontinuierlich ab bis sie bei 510 K null ist. Kühlt man die Probe wieder ab, bleibt das Volumen bis zum Erreichen von 400 K kubisch-paraelektrisch. Die Einheitszellen der Oberflächenschicht weisen eine tetragonale Verzerrung in Richtung der Oberflächennormalen auf. Die Größe der sich ausbildenden Domänen ist dabei sehr gering, da sie durch die Dicke

der Oberflächenschicht bestimmt wird⁸. Derart kleine Domänenstrukturen können mit dem PEEM nicht aufgelöst werden. Bei Unterschreiten des Curie-Punktes bilden sich wieder Volumendomänen aus und die entsprechenden Oberflächendomänen sind mit diesen identisch.

4.5. Ausblick: zeitaufgelöste Schaltexperimente

In allen bisher vorgestellten Experimenten wurde das statische Verhalten der Domänenstrukturen untersucht. Zwar konnte auch thermisch induziert eine Reaktion der Domänenwände auf die geänderte mechanische Verspannung beobachtet werden, diese spielt sich allerdings auf einer Zeitskala im Sekundenbereich ab. Von besonderem Interesse ist die Domänendynamik auf deutlich kürzeren Zeitskalen, wie sie sich beispielsweise bei Schaltvorgängen einstellt. Zu ihrer Untersuchung kann in stroboskopischen Experimenten die hervorragende Zeitauflösung des gepulsten Lasersystems genutzt werden. Ähnliche PEEM-Untersuchungen mit Picosekunden-Auflösung wurden bereits von Miguel *et al.* durchgeführt [158]. Dabei stand die Dynamik magnetischer Strukturen in μ -Metall im Zentrum des Interesses. Experimentell wurde Synchrotronstrahlung, die zur Photoanregung der Probe dient, mit einem gepulsten Laser, der einen photoempfindlichen Schalter betätigt, synchronisiert [159]. Während der Bestrahlung durch den Laserpuls ist der Schalter geschlossen und ein Strompuls fließt durch eine Leiterschleife um die Probe, so dass diese einem magnetischen Feldpuls ausgesetzt ist. Die Reaktion der magnetischen Strukturen auf dieses Magnetfeld konnte dann mit Hilfe der Synchrotronstrahlung abgebildet werden. Verändert man den zeitlichen Versatz zwischen Laser- und Synchrotronpuls, so bekommt man Zugang zur Dynamik der magnetischen Domänen.

Der von uns verfolgte Ansatz zur Untersuchung der Dynamik ferroelektrischer Domänen ist ähnlich, jedoch wird hier die Probe direkt metallisch kontaktiert und bei Schließen des Schalters einem elektrischen Feld ausgesetzt. Die entsprechende Probe wurde von Dr. Alina Schilling von der Queen's University Belfast hergestellt. Dabei wurde mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB⁹) eine Lamelle aus einem (001)-orientierten BaTiO₃-Einkristall herausgeschnitten und mittig auf einen (5×5) mm² großen SrTiO₃-Einkristall aufgebracht. Anschließend wurde das gesamte Substrat mit einer 100 nm dicken Platinschicht sputterbeschichtet. Diese Schicht wurde anschließend mittels FIB in verschiedene Bereiche separiert und die daraus resultierenden Strukturen sind in der SEM-Aufnahme in Abb. 4.22(a) zu sehen. Auf beiden Seiten der BaTiO₃-Lamelle befinden sich zwei voneinander isolierte elektrische Platinkontakte. Die Platinschicht, die die Lamelle bedeckte, wurde abgetragen. Abschließend wurde die Probe noch bei ca. 1000 K geheizt, um die durch FIB erzeugten Schäden auszuheilen. Diese Probe wurde auf einem

⁸Der Zusammenhang zwischen der Domänengröße b und der Probendicke d wird durch das Landau-Lifshitz-Kittel-Gesetz beschrieben

$$b \propto \sqrt{d}.$$

Dieses wurde von Landau und Lifshitz bzw. unabhängig davon von Kittel für Ferromagneten gezeigt und später auch für Ferroelektrika durch Mitsui und Furuichi bestätigt [154–157].

⁹ Abk. des Engl. *Focused Ion Beam*

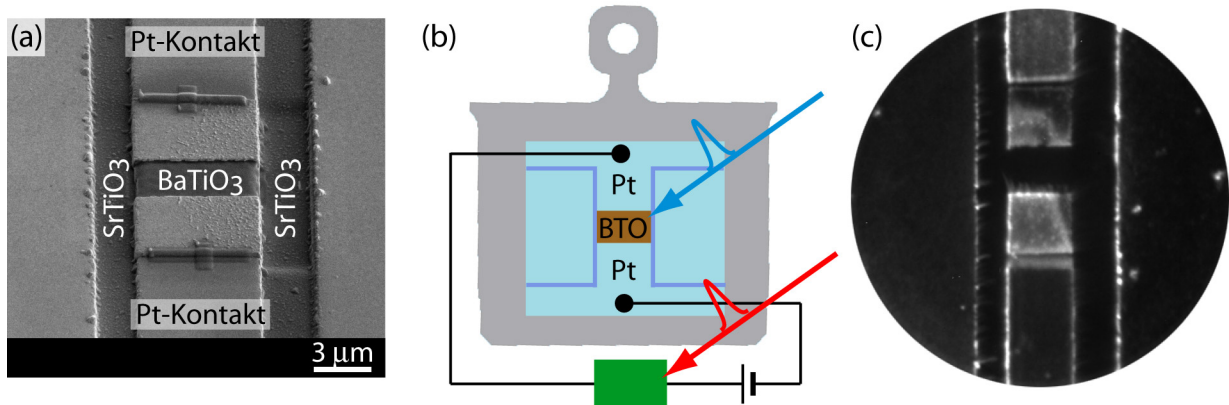


Abb. 4.22: (a) SEM-Aufnahme der mit voneinander isolierten Platinkontakten versehenen BaTiO₃-Lamellenprobe (Aufnahme zur Verfügung gestellt von A. Schilling). (b) Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Untersuchung der Dynamik ferroelektrischer Domänen nach Schaltvorgängen. (c) PEEM-Aufnahme eines Ausschnitts der dabei zum Einsatz kommenden BaTiO₃-Lamellenprobe (FOV = 37 μm).

herkömmlichen Probenhalter angebracht und nach Einschleusen ins UHV bei ca. 770 K geheizt, um leicht flüchtige Stoffe zu verdampfen. Nach kurzem, streifenförmigem Sputtern und Heizen in Sauerstoff bei 880 K konnten im XPS keine Kohlenstoffrückstände oder andere Verunreinigungen auf der Oberfläche nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung der Dynamik der ferroelektrischen Domänen wird die Probe in das PEEM eingesetzt. Zusätzlich werden im PEEM zwei seitliche Metallbürsten angebracht, die jeweils die beiden Platinelektroden elektrisch kontaktieren. Diese wiederum sind über einen lichtempfindlichen Schalter miteinander verbunden. Der geplante Aufbau ist schematisch in Abb. 4.22(b) dargestellt. Wird nun der Schalter durch einen Laserpuls geschlossen, so befindet sich die BaTiO₃-Lamelle für die Dauer des Pulses in einem elektrischen Feld und mit Hilfe des zweiten Laserstrahls können die dynamischen Veränderungen der ferroelektrischen Domänenstruktur untersucht werden.

Erste Voruntersuchungen ohne spezielle Kontaktierung im PEEM wurden bereits an der Lamellenprobe durchgeführt und eine entsprechende PEEM-Aufnahme mit einem FOV von 37 μm ist in Abb. 4.22(c) zu sehen. Die bei der Messung verwendete Photonenenergie von 4,61 eV reicht nicht aus, um Photoelektronen aus der BaTiO₃-Lamelle anzuregen. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass die BaTiO₃-Lamelle nicht reduziert wurde. So wird einerseits die Photoemission erschwert und andererseits liegt auch die Photoemissionsschwelle energetisch höher als das zur Verfügung stehende UV-Laserlicht. Demnach muss bei späteren Experimenten darauf geachtet werden, dass zunächst der BaTiO₃-Einkristall ausreichend reduziert wird, bevor mittels FIB eine Lamelle davon herausgeschnitten wird. Ein weiteres Problem bei der vorläufigen Probengestaltung ist die geringe Dicke der BaTiO₃-Lamelle von etwa 60...70 nm. Sie hat zur Folge, dass sich entsprechend den Ergebnissen von Schilling *et al.* nur eine geringe Domänenbreite von etwa 50 nm einstellt [160]. Wie in Abschnitt 3.2. geschildert, beträgt jedoch das Auflösungsver-

mögen des eingesetzten PEEM lediglich ca. 100 nm und das kleinste FOV ist etwa 15 μm groß. Es wäre demnach wünschenswert Domänenstrukturen mit einer typischen Breite von mindestens 1 μm zu haben. Entsprechend dem Landau-Lifshitz-Kittel-Gesetz wären für das vorgeschlagene Experiment Probenabmessungen von mindestens 1...10 μm gut geeignet.

All diese Erkenntnisse gehen in die Herstellung der nächsten Proben ein. Desweiteren muss auch die Kontaktierung im PEEM technisch umgesetzt werden. Dies wird Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

5 Multiferroische Domänen von BiFeO_3

Im vorangehenden Kapitel wurde am Beispiel der $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche gezeigt, dass Schwellen-PEEM eine geeignete Methode zur Untersuchung der ferroelektrischen Domänenstruktur ist. Zusätzlich weist BiFeO_3 eine antiferromagnetische Ordnung auf, die bislang im Rahmen oberflächenempfindlicher Experimente nur über den linearen Dichroismus im XPEEM zugänglich war. In diesem Kapitel wird die Möglichkeit diskutiert, dass schwellennahes Laser-PEEM die Untersuchung beider ferroischen Domänenstrukturen erlaubt.

Zu Beginn wird ein kurzer Überblick über die Abbildung (anti-)ferromagnetischer Domänen verschiedener Materialien im Schwellen-PEEM gegeben. Anschließend werden die im Polarisationsmikroskop beobachteten ferroelastischen und im PEEM beobachteten ferroelektrischen Domänenstrukturen miteinander verglichen. Den entsprechend identifizierten Teilbereichen der Oberfläche können jeweils 2 verschiedene Domänenarten zugeordnet werden. Der Kontrast im PEEM zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Polarisation des Laserlichts. Durch Berechnung der räumlichen Verteilung der Asymmetrie zwischen zwei Messungen, die bei den Polarisationswinkeln 60° und 120° gemessen wurden, erhält man eine weitere Domänenstruktur mit hohem Kontrast. Diese erlaubt in Kombination mit den beiden anderen Methoden eine eindeutige Unterscheidung von 8 möglichen Domänentypen. Der beobachtete lineare Dichroismus kann antiferromagnetischen oder ferroelastischen Ursprungs sein. Beide Möglichkeiten werden diskutiert. Abschließend wird gezeigt, dass die Oberfläche auch einen zirkularen Dichroismus aufweist, dessen räumliche Verteilung von der des linearen Dichroismus abweicht. Eine mögliche Erklärung ist durch die Existenz der Spinspirale im BiFeO_3 -Einkristall gegeben.

5.1. Einleitung

Thole *et al.* begründeten 1985 theoretisch, dass der magnetische Dichroismus von Röntgenstrahlen genutzt werden kann, um die magnetische Struktur eines Materials zu untersuchen [161]. Nur ein Jahr später gelang van der Laan *et al.* der experimentelle Nachweis [162]. Die Absorption an der M_5 -Absorptionskante von magnetisch geordneten Seltene-Erde-Materialien hängt stark von der Orientierung der linearen Polarisation der Röntgenstrahlung ab. Kurz darauf zeigten Schütz *et al.*, dass es auch Unterschiede in der Transmission von links- und rechtszirkular polarisierter Röntgenstrahlung mit Energien oberhalb der K-Absorptionskante durch Eisen gibt [163]. Seit diesen ersten Arbeiten hat sich die XMLD¹-Spektroskopie

¹Abk. des Engl. *X-ray Magnetic Linear Dichroism*

etabliert zur Untersuchung ferro-, ferri- und antiferromagnetischer Materialien und die XMCD²-Spektroskopie zur Untersuchung ferromagnetischer Materialien. Verwendet man Röntgenstrahlung als Anregungsquelle im PEEM, so erlauben der XMLD- und der XMCD-Effekt die Abbildung magnetischer Mikrostrukturen. Auf diese Weise beobachteten Stöhr *et al.* 1999 erstmals den antiferromagnetischen Kontrast von NiO-Filmen im XPEEM [164]. Einen umfassenden Überblick über den Hintergrund und die Möglichkeiten durch Verwendung des magnetischen Dichroismus im XPEEM geben Schneider und Schönhense [36].

Die Ursachen dafür, dass die optische Übergangswahrscheinlichkeit und somit die Photoemissionsintensität von der relativen Orientierung der Magnetisierung und der Polarisation der Strahlung abhängt, sind die Austausch-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung [165]. Diese Einflüsse beschränken sich nicht nur auf die Rumpfniveaus, sondern treten auch im Valenzbandbereich auf. Die verschiedenen Arten und die zu Grunde liegenden physikalischen Effekte des magnetischen Dichroismus in der Valenzbandphotoemission werden aus experimenteller Sicht von Kuch und Schneider ausführlich diskutiert [166]. In den dort vorgestellten Experimenten wird typischerweise die Magnetisierung der Probe durch ein Magnetfeld variiert und die Auswirkung auf die Photoemissionsintensität untersucht. Analog erwartet man für verschiedene magnetische Domänen einen Kontrast im PEEM. Dieser wurde erstmals 2000 durch Marx *et al.* für einen ferromagnetischen Film im Rahmen linearer Dichroismus-Messungen mit einer Hg-Bogenlampe nachgewiesen [167]. Die Asymmetrie zwischen Domänen entgegengesetzter Magnetisierung war sehr gering und betrug 0,37 % in transversaler Geometrie. Die Abhängigkeit der Photoemissionsintensität von der relativen Orientierung zwischen der Magnetisierung im Material und dem elektrischen Feldvektor erklärt den Kontrast ferromagnetischer Domänen in der Schwellenphotoemission, da hier $\langle M \rangle \neq 0$. Bei antiferromagnetischen Materialien kompensieren sich die benachbarten magnetischen Momente, d.h. $\langle M \rangle = 0$, wobei $\langle M^2 \rangle \neq 0$. Weber *et al.* zeigten 2001 am Beispiel von in-situ gespaltenen NiO(100)-Einkristallen, dass im Schwellen-PEEM auch antiferromagnetische Domänenstrukturen abgebildet werden können [168]. Dazu wurde zunächst die Probenoberfläche mittels XMLD-PEEM untersucht und überprüft, dass die Strukturen bei Temperaturen oberhalb der Néel-Temperatur nicht mehr beobachtbar sind. Anschließend wurde die gleiche Probenstelle im PEEM mit einer Quecksilberdampfampe mit LiF-Polarisator beleuchtet. Nach Subtraktion der mit s- und p-polarisiertem Licht gemessenen Bilder erhielt man die gleiche Domänenstruktur, wie sie im XPEEM beobachtet wurde. Daraus schlossen Weber *et al.*, dass auch im Schwellen-PEEM die antiferromagnetische Domänenstruktur abgebildet wird. Außerdem wurde auch für ex-situ gesplattete und im UHV leicht gesputterte NiO(100)-Einkristalle eine Domänenstruktur beobachtet, ohne Hinweise darauf, dass die Präparation die antiferromagnetische Ordnung der Oberflächenschicht beeinflusst. Van Veghel und Zeijlmans van Emmichoven untersuchten ebenfalls durch Sputtern präparierte NiO(001)-Oberflächen im Schwellen-PEEM unter Verwendung einer Quecksilberdampfampe mit Glan-Taylor-Polarisator und konnten die Beobachtung von Weber *et al.* nicht bestätigen [169]. Es sind zwar Kontraste bei Verwendung von p-polarisiertem Licht zu erkennen und bei s-polari-

²Abk. des Engl. *X-ray Magnetic Circular Dichroism*

siertem Licht nicht, jedoch bleiben diese auch weit oberhalb der Néel-Temperatur bestehen. Desweiteren konnte keine Abhängigkeit des Kontrasts vom azimuthalen Winkel beobachtet werden, was die Autoren zu der Hypothese veranlasste, dass der magnetische Kontrast durch optische Doppelbrechung bewirkt wird. Desweiteren wurde der Einfluss der Oberflächenpräparation auf die Kontraste im PEEM untersucht. Durch langes Sputtern erschien die Oberfläche sowohl bei Verwendung von s- als auch von p-polarisiertem Licht homogen. Nach Exposition der Probe mit 200 L Sauerstoff wurden bei p-Polarisation das Verschwinden und bei s-Polarisation die Entstehung der Kontraste beobachtet. Dies führte zu dem Schluss, dass die beobachteten Strukturen nicht den antiferromagnetischen Domänen zuzuordnen sind, da deren Kontrast unterhalb der Nachweisgrenze des Schwellen-PEEM liegt. Die Beobachtungen von Weber *et al.* werden durch Defektstrukturen erklärt, die sich an den antiferromagnetischen Domänen ausrichten. Auf Grund dieser widersprüchlichen Aussagen ist nach dem gegenwärtigen Stand der Literatur nicht klar, ob verschiedene antiferromagnetische Domänen einen Kontrast im Schwellen-PEEM bewirken.

In bisherigen oberflächenempfindlichen Untersuchungen zur magnetoelektrischen Kopplung in Multiferroika wie BiFeO_3 kamen stets komplementäre Methoden zum Einsatz. Typischerweise wurde die ferroelektrische Domänenstruktur mit PFM abgebildet. Zur Abbildung der antiferromagnetischen Domänen setzte die Gruppe von Ramesh in Berkeley XMLD- bzw. XMCD-PEEM ein [28,29]. Die Gruppe von Barthélémy verwendet ebenfalls XPEEM zur Abbildung der magnetischen und LEEM im Spiegelmodus zur Abbildung der ferroelektrischen Domänen [30]. Im LEEM werden die aus einer Elektronenquelle stammenden Elektronen an dem Potential der Oberfläche reflektiert. Diese Methode ist somit empfindlich auf die verschiedenen Oberflächenpotentiale unterschiedlicher ferroelektrischer Domänen. In einem Ausblick diskutieren die Autoren, dass durch die Verwendung einer spinpolarisierten Elektronenquelle auch die magnetische Struktur zugänglich wird. Bei dem in dieser Arbeit verfolgten Ansatz, soll getestet werden, ob Laser-PEEM eine Methode ist, die sowohl die ferroelektrischen als auch die magnetischen Strukturen abbilden kann.

5.2. Abbildung mittels Laser-PEEM

Die $\text{BiFeO}_3(001)$ -Einkristalloberflächen wurden gemäß der Beschreibung in Abschnitt 3.4. präpariert. Die geringen Probenabmessungen erlauben keine Charakterisierung mit integrierenden Methoden wie XPS oder UPS. Die jeweiligen Spektren enthalten stets Beiträge vom Probenhalter. So diente als Maß für die Reinheit der Oberfläche einerseits, dass kein Kohlenstoffsignal im XPS nachweisbar war und andererseits die Abschätzung der Photoemissionsschwelle im PEEM zu etwa 4,0 eV (nicht gezeigt). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem für einen 100 nm dicken, wohlgeordneten BiFeO_3 -Film³. Demnach wird auch für den BiFeO_3 -Einkristall von einer sauberen Oberfläche mit etwa korrekter chemischer Zusammensetzung ausgegangen. Abbildung 5.1 zeigt die Photoemissionsintensität im PEEM

³Nähere Angaben zu Präparation, Zusammensetzung und Ordnung des Films sind im Anhang A.3. zu finden.

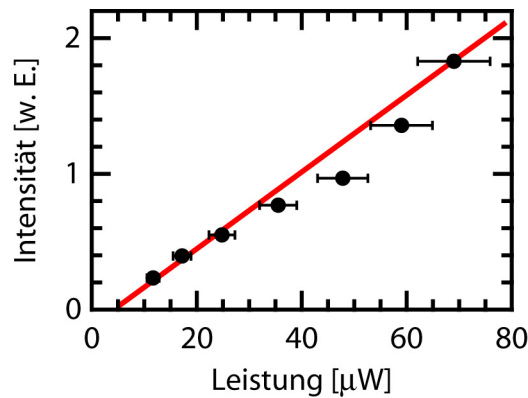


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Photoemissionsintensität der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Einkristalloberfläche von der Leistung der UV-Laserstrahlung bei $h\nu = 4,32$ eV.

als Funktion der Laserleistung für eine Photonenenergie oberhalb der Photoemissionsschwelle ($h\nu = 4,32$ eV). Der beobachtete lineare Zusammenhang zeigt an, dass in diesem Photonenenergiebereich die Bildgebung im PEEM hauptsächlich über 1PPE erfolgt.

Zwischen Raumtemperatur und ca. 1100 K besitzt BiFeO_3 eine rhomboedrische Symmetrie, die man durch Verzerrung der kubischen Einheitszelle entlang einer der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen erhält. Abbildung 5.2(a) zeigt schematisch einen Kubus mit allen möglichen Streckvektoren und die zugehörige, im Folgenden verwendete Bezeichnung der verschiedenen Domänen. Auf Grund der identischen Struktur nach Verzerrung von U_n und D_n ($n = 1, 2, 3, 4$) gibt es 4 verschiedene ferroelastische Domänen, die optisch anisotrop sind. Die optische Achse verläuft jeweils entlang der längsten Raumdiagonalen im Rhomboeder. Da in Richtung der optischen Achse

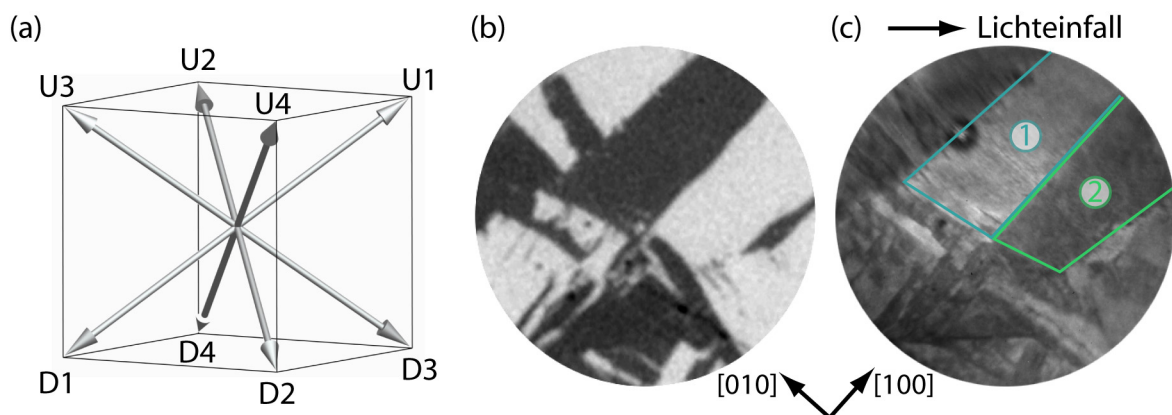


Abb. 5.2: (a) Schematische Darstellung der möglichen Streckungen der kubischen Einheitszelle mit Bezeichnung der daraus jeweils resultierenden Domäne mit rhomboedrischer Symmetrie. (b) Ferroelastische Domänenstruktur der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Oberfläche im Polarisationsmikroskop bei einem FOV von $150 \mu\text{m}$ (Aufnahme zur Verfügung gestellt von M. Alexe). (c) PEEM-Messung der gleichen Probenstelle wie in (b) bei $h\nu = 4,23$ eV.

und senkrecht dazu keine Doppelbrechung auftritt, lassen sich mittels Polarisationsmikroskopie bei Beobachtung entlang der [001]-Oberflächennormalen nur die mit geraden Zahlen nummerierten Domänen von den ungeradzahlig unterscheiden. Abbildung 5.2(b) zeigt eine Polarisationsmikroskopie-Aufnahme der BiFeO_3 -Probe mit einem FOV von $150 \mu\text{m}$. Es sind deutlich zwei verschiedene Grauwerte zu erkennen. Auf Grund der experimentellen Gegebenheiten ist es nicht möglich, von den verschiedenen Kontrasten auf die jeweilige Richtung der rhomboedrischen Verzerrung zu schließen. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werden im Folgenden den dunklen Bereichen die geradzahlig und den hellen Bereichen die ungeradzahlig bezeichneten Domänenarten zugeordnet.

Die elektrische Polarisation ist ebenfalls entlang einer der 8 möglichen $\langle 111 \rangle$ -Richtungen orientiert [73]. Die 4 Domänen, deren Polarisation eine Projektion auf die [00+1]- bzw. [00-1]-Richtung besitzt, sind mit U bzw. mit D bezeichnet. In Analogie zu den Überlegungen in Abschnitt 4.2. zum Kontrast der ferroelektrischen Domänen von $\text{BaTiO}_3(001)$ ist für die Austrittsarbeit die Komponente des elektrischen Dipols in der Oberflächennormalenrichtung entscheidend. Demnach erwartet man eine verringerte Austrittsarbeit bzw. erhöhte Photoemissionsintensität für U-Domänen und eine erhöhte Austrittsarbeit bzw. verringerte Photoemissionsintensität für D-Domänen. In Abbildung 5.2(c) ist eine PEEM-Aufnahme des Probenausschnitts gezeigt, dessen Polarisationsmikroskopie in Teilabb. (b) diskutiert wurde. Im Wesentlichen wird in beiden Abbildungen die gleiche Domänenstruktur beobachtet. Es lassen sich zwei verschiedene Grauwerte im PEEM unterscheiden. Davon ausgehend, dass der beobachtete Kontrast ferroelektrischer Natur ist, können den helleren Bereichen U-Domänen und den dunkleren Bereichen D-Domänen zugeordnet werden, ohne dass jeweils eine Unterscheidung der U- bzw. D-Domänen untereinander möglich ist. Die Asymmetrie der Photoemissionsintensitäten der beiden markierten Bereiche ① und ② beträgt $(19 \pm 2)\%$ und ist somit vergleichbar mit der von P_{\uparrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen von $\text{BaTiO}_3(001)$.

5.2.1 Linearer Dichroismus

Die in Abb. 5.2(c) gezeigte PEEM-Messung erfolgte mit p-polarisiertem Licht. Bei kontinuierlicher Variation der Polarisation des Lichts zeigen die Photoemissionsintensitäten von Domäne ① und ② einen periodischen Verlauf. Bezeichnet α den Polarisationswinkel, so lassen sich die Intensitäten I_1 und I_2 durch eine Sinusfunktion beschreiben

$$I_{1,2} = I_{01,02} + A_{1,2} \sin(n\alpha + \phi_{1,2}) \quad .$$

Dabei besitzen beide Funktionen die gleiche Periodizität (d.h. $n_1 = n_2$). Die Unterschiede in der Amplitude A und dem Untergrund I_0 werden durch die ferroelektrisch bedingte Differenz der Austrittsarbeiten verursacht. Im Folgenden werden die beiden Datensätze derart normiert, dass sie die gleiche Amplitude besitzen und so der dichroitische von dem ferroelektrischen Effekt entkoppelt ist. Außerdem unterscheiden sich die beiden Kurven in ihrer Phase ($\phi_1 \neq \phi_2$), was dazu führt, dass die maximale Intensität für leicht unterschiedliche Polarisationswinkel angenommen wird.

In Abb. 5.3 ist die Summe (rote Dreiecke) und die Differenz (blaue Dreiecke) der gemessenen und ebenfalls normierten Intensitäten von Domäne ① und ② als Funk-

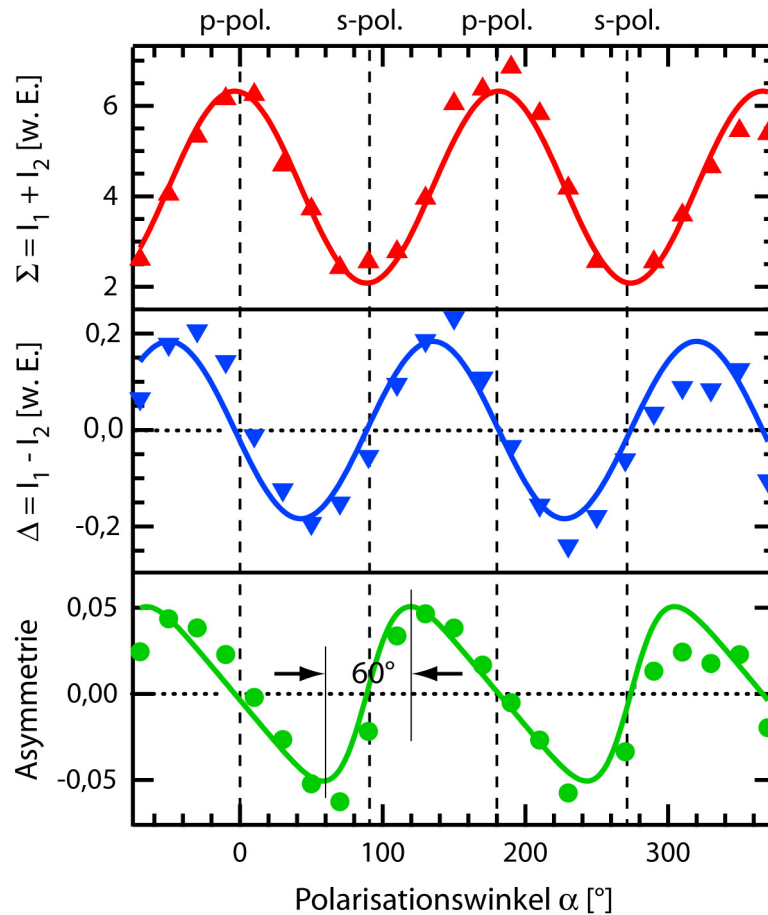


Abb. 5.3: Summe (rote Dreiecke) und Differenz (blaue Dreiecke) der Intensitäten der in Abb. 5.2(c) gekennzeichneten Bereiche ① und ② als Funktion der Polarisation des Lichts nach Eliminierung des ferroelektrischen Beitrages durch geeignete Normierung. Die durchgezogenen Kurven erhält man durch Summation bzw. Subtraktion der an die experimentellen Daten angepassten und ebenfalls normierten Sinusfunktionen. Im unteren Teil des Diagramms ist die aus den Messdaten (grüne Punkte) bzw. aus den Fitkurven (grüne Linie) resultierende Asymmetrie wiedergegeben.

tion des Polarisationswinkels aufgetragen. Die jeweils durchgezogenen Kurven erhält man durch Summation bzw. Subtraktion der an die experimentellen Daten angepassten und normierten Kurven. Die aus den Messdaten bzw. Fitkurven berechnete Asymmetrie in Abhängigkeit von der Polarisation des Lichts ist im unteren Diagrammteil dargestellt. Die Asymmetrie lässt sich durch eine periodische Funktion beschreiben, die Null ist für s- und p-polarisiertes Licht. Die Extrema der Kurve sind symmetrisch um den Fall von s-polarisiertem Licht angeordnet. Man erhält sie durch Veränderung des Polarisationswinkels um $+30^\circ$ bzw. -30° . Demnach ist der Effekt des linearen Dichroismus am größten, wenn man zwei Messungen vergleicht, die bei $\alpha = 60^\circ$ und $\alpha = 120^\circ$ gemessen wurden. Im Folgenden werden bei der Betrachtung der räumlichen Verteilung der Asymmetrie stets diese beiden Messungen zur Auswertung verwendet. In Abb. 5.4 ist das entsprechende Asymmetriebild der in Abb. 5.2 betrachteten Probenstelle dargestellt. Die an Hand des rot-blau-Kontrasts unterscheidbare Domänenstruktur ist im Wesent-

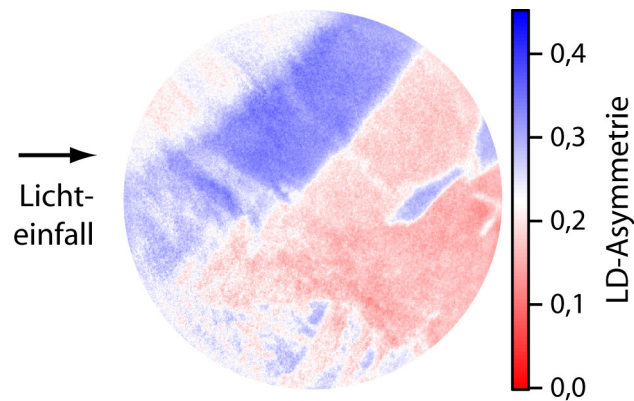


Abb. 5.4: Ortsaufgelöste Abbildung des linearen Dichroismus des in Abb. 5.2 diskutierten Probenausschnitts. Dazu wurde die Asymmetrie aus zwei PEEM-Bildern berechnet, die bei Polarisationswinkeln von $\alpha = 60^\circ$ und $\alpha = 120^\circ$ gemessen wurden, für die das dichroitische Signal entsprechend Abb. 5.3 maximal ist.

lichen identisch mit der im Polarisationsmikroskop und der im PEEM beobachteten. In Anhang A.4. ist dargelegt, dass auf Grund von Laserfluktuationen die absoluten Werte der Asymmetrie in Abb. 5.4 nicht zur direkten Auswertung geeignet sind. Jedoch ist die Differenz der Asymmetrien verschiedener Domänen von Leistungsschwankungen zwischen den beiden Messungen unbeeinflusst und somit aussagekräftiger. Die Differenz der für die Bereiche ① und ② beobachteten Asymmetrie im linearen Dichroismus beträgt $(0,13 \pm 0,03)$, was etwa dem nach Abb. 5.3 erwarteten Wert entspricht.

Bei genauem Hinsehen erkennt man jedoch Unterschiede in den Domänenstrukturen, die im Polarisationsmikroskop, im PEEM und in der Abbildung des linearen Dichroismus⁴ beobachtet werden. In Abb. 5.5 sind die drei verschiedenen Messungen der gleichen Probenstelle mit zum Teil erhöhtem Kontrast gegenüber gestellt. Um Einflüsse der Polarisation des Lichts auf die Kontraste im PEEM-Bild in Abb. 5.5(b) ausschließen zu können, wurden mehrere, auf die jeweilige Gesamtintensität normierte PEEM-Bilder, die bei verschiedenen Polarisationswinkeln gemessen wurden ($\alpha \in [0^\circ, 180^\circ)$, $\Delta\alpha = 10^\circ$), aufsummiert. In Teilabb. (a) sind die Grenzen zwischen in der Polarisationsmikroskopie unterscheidbaren Domänen grün hervorgehoben. Die zusätzlich im PEEM erkennbaren Domänengrenzen sind in Teilabb. (b) grün markiert. Analog wurde auch im LD-PEEM in Teilabb. (c) vorgegangen. Jeweils in orange sind die restlichen, aus allen drei Messungen bekannten Grenzen eingefärbt. Die so ermittelte komplette Domänenstruktur ist schematisch in Abb. 5.5(d) dargestellt und die sich daraus ergebenden verschiedenen Flächen sind nummeriert. Jeder dieser Teilflächen kann nun eine Eigenschaft aus der Polarisationsmikroskopie (Grauwert hell/dunkel), der PEEM-Messung (Austrittsarbeit Φ erhöht/verringert) und dem LD-PEEM (Farbe rot/blau) zugewiesen werden. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Bereiche, bei denen die Zuordnung in einem der Punkte nicht eindeutig ist, sind jeweils in die beiden möglichen

⁴Im Folgenden wird die Abbildung des linearen Dichroismus durch Berechnung der Asymmetrie aus zwei PEEM-Bildern, die bei Polarisationswinkeln von $\alpha = 60^\circ$ und $\alpha = 120^\circ$ gemessen wurden, als LD-PEEM bezeichnet.

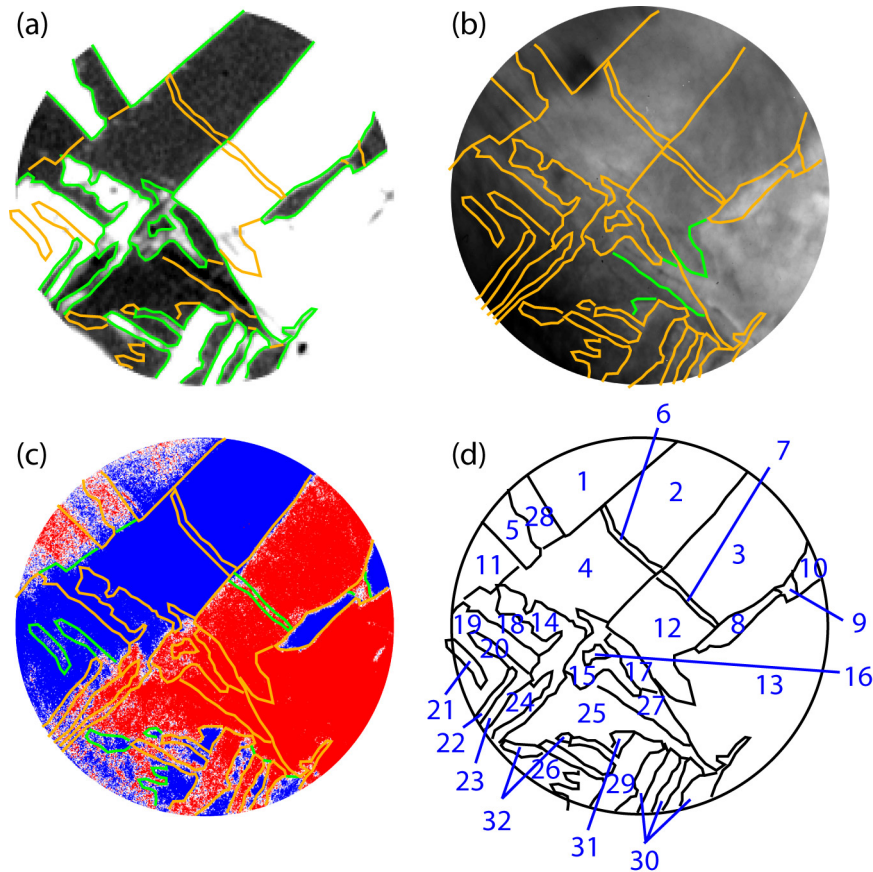


Abb. 5.5: (a) Polarisationsmikroskopie-Messung, (b) PEEM-Messung und (c) LD-PEEM der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Oberfläche mit z.T. erhöhtem Kontrast ($h\nu = 4,3 \text{ eV}$). Die Domänengrenzen, die durch die jeweilige Messung zusätzlich unterscheidbar werden, sind grün hervorgehoben. Die orangen Linien kennzeichnen die Grenzen, die aus den beiden anderen Messungen bekannt sind. Um Effekte durch die Polarisation des Lichts auszuschließen, wurden in (b) PEEM-Messungen, die bei verschiedenen Polarisationswinkeln α gemessen wurden ($\alpha \in [0^\circ, 180^\circ)$, $\Delta\alpha = 10^\circ$), nach geeigneter Normierung aufaddiert. (d) Schematische Darstellung aller unterscheidbaren Domänen mit zugehöriger Nummerierung.

	Polarisationsmikroskopie			
	hell		dunkel	
	$\Phi \uparrow$	$\Phi \downarrow$	$\Phi \uparrow$	$\Phi \downarrow$
LD rot	1; 3 ; 12 ; 15; 20 ; 21 ; 23; 29	13	11 ; 15; 16 ; 17 ; 24 ; 25 ; 26; 28	9 ; 27
LD blau	1; 7 ; 14 ; 19 ; 23	5	22 ; 26	2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 18 ; 30 ; 31 ; 32

Tab. 5.1: Zuordnung der in Abb. 5.5(d) bezeichneten Domänen (1-32) entsprechend ihres Kontrasts in der Polarisationsmikroskopie (hell/dunkel), im PEEM (Austrittsarbeit Φ erhöht/verringert) und im LD-PEEM (rot/blau). Die Bereiche, die in allen Punkten eine eindeutige Zuordnung zulassen, sind hervorgehoben.

Felder eingetragen.

Der Kontrast im Polarisationsmikroskop erlaubt die Unterscheidung, ob es sich um eine Domäne mit gerad- oder ungeradzahligem Bezeichnung handelt. Der Kontrast im PEEM lässt eine Aussage darüber zu, ob eine D- oder U-Domäne vorliegt. Demnach lassen sich auf Grund dieser beiden Methoden beispielsweise D1- und D3-Domänen nicht voneinander unterscheiden. Man erkennt jedoch, dass diese zunächst nicht unterscheidbaren Bereiche im LD-PEEM sowohl rot als auch blau erscheinen. Insgesamt werden acht verschiedene Kontrastkombinationen beobachtet, was darauf hindeutet, dass man den verschiedenen Probenbereichen an Hand von Polarisationsmikroskopie, PEEM und LD-PEEM eindeutig einen der acht Domänentypen zuordnen kann. Eine Möglichkeit ist in Tabelle 5.2 aufgeführt. Dabei

Domäne	Polarisationsmikr.	PEEM	LD-PEEM
D1	hell	$\Phi \uparrow$	rot
D3	hell	$\Phi \uparrow$	blau
U1	hell	$\Phi \downarrow$	rot
U3	hell	$\Phi \downarrow$	blau
D2	dunkel	$\Phi \uparrow$	rot
D4	dunkel	$\Phi \uparrow$	blau
U2	dunkel	$\Phi \downarrow$	rot
U4	dunkel	$\Phi \downarrow$	blau

Tab. 5.2: Mögliche Zuordnung der acht verschiedenen Domänentypen zu den acht beobachteten Kontrastkombinationen aus Polarisationsmikroskopie, PEEM und LD-PEEM. Dabei ist die Einordnung an Hand von LD-PEEM paarweise nicht bekannt.

ist jeweils paarweise die Zuordnung der Domänen zum Kontrast im linearen Dichroismus nicht bekannt. So wird in Tab. 5.2 beispielsweise davon ausgegangen, dass D1-Domänen rot und D3-Domänen blau im LD-PEEM erscheinen. Jedoch kann auch das Gegenteil der Fall sein. Dieser Umstand ist für die nachfolgende Diskussion nicht relevant, da bei der in Abb. 5.2(a) getroffenen Bezeichnung der verschiedenen Domänen generell keine Richtung ausgezeichnet ist.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen für die im LD-PEEM beobachteten Kontraste, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen:

Magnetismus In linearen Dichroismusmessungen im Schwellen-PEEM konnten Weber *et al.* die antiferromagnetische Domänenstruktur von NiO(001) abbilden [168]. Als Ursache für die beobachteten Kontraste diskutieren die Autoren den Voigt-Effekt. Demnach ist zu erwarten, dass auch für BiFeO₃ unterschiedliche magnetische Domänen einen Kontrast im LD-PEEM bewirken. Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse sind durchaus konsistent mit der Abbildung magnetischer Domänen. Aus Messungen an BiFeO₃-Filmen mit komplementären Methoden ist bekannt, dass auf Grund der magnetoelektrischen Kopplung die ferroelektrischen und antiferromagnetischen Domänen räumlich übereinstimmen [28–30]. Im BiFeO₃-Einkristall sind jeder der acht möglichen Polarisationsrichtungen eindeutig drei Ebenen zugeordnet, in denen sich die magnetischen Momente ausrichten (s. Abschnitt 2.4.). Jedoch

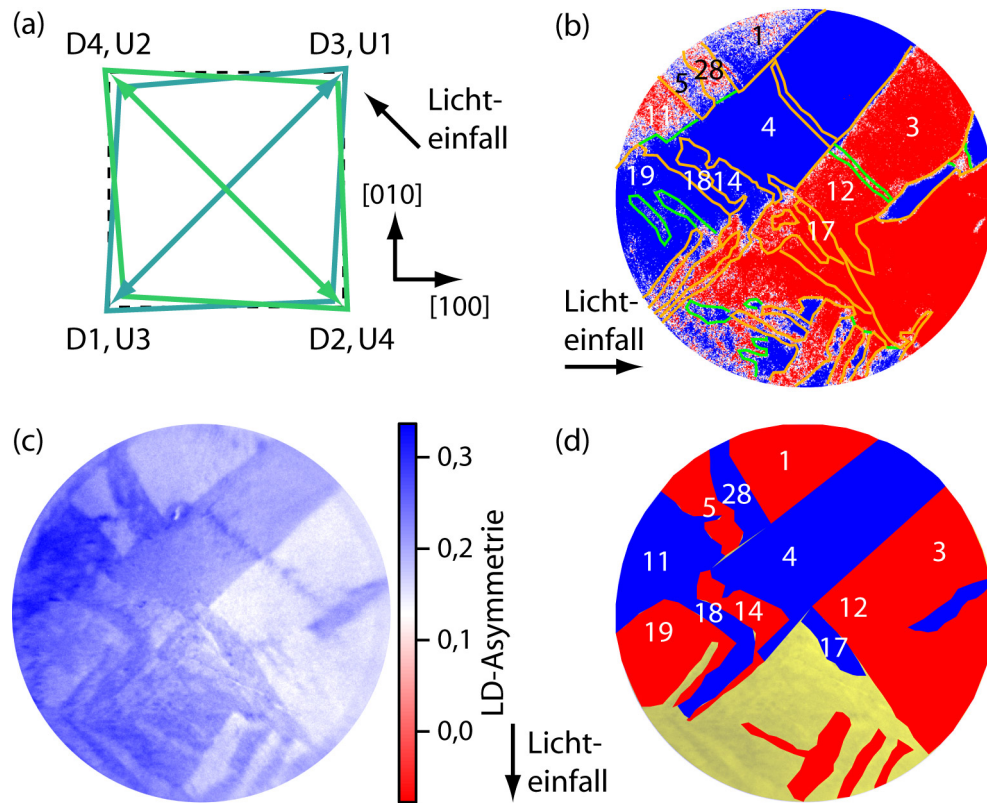


Abb. 5.6: (a) Projektion der rhomboedrischen Verzerrung auf die Oberflächenebene für die verschiedenen Domänenarten. Wird die Verzerrung in Oberflächennormalenrichtung vernachlässigt, ist die Symmetrie für D1-, D3-, U1- und U3-Domänen identisch. Der Lichteinfall erfolgt entlang der Flächendiagonalen. (b) LD-PEEM wie in 5.5(c). (c) LD-PEEM der gleichen Probenstelle wie in (b) bei um 90° rotierter Probe. (d) LD-PEEM wie in (c), jedoch mit überzeichnetem Kontrast in den großflächigen, eindeutig zuordenbaren Bereichen.

kann auch hier nicht ausgeschlossen werden, dass es Abweichungen in der oberflächennahen Schicht von diesem Verhalten gibt. So liegen beispielsweise in BiFeO_3 -Filmen die magnetischen Momente in der zum elektrischen Polarisationsvektor senkrechten Ebene. In beiden Fällen ist zu erwarten, dass zwei Bereiche, die im Polarisationsmikroskop und PEEM gleichen Kontrast zeigen (z.B. D1 & D3) zu unterschiedlichen Kontrasten im LD-PEEM führen, je nachdem, ob eine D1 oder D3-Domäne vorliegt.

Ferroelastizität Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Domänenkontrasts der BaTiO_3 -Oberfläche von der Polarisation des Lichts in Abschnitt 4.3.2 wurde bereits diskutiert, dass dichroitische Effekte auf Grund der Formanisotropie der Einheitszelle möglich sind. Diese konnten jedoch für BaTiO_3 im PEEM nicht nachgewiesen werden. Ähnlich ist die Argumentation für die rhomboedrische Symmetrie der BiFeO_3 -Einheitszelle. Vernachlässigt man zunächst die Verzerrung in der Richtung senkrecht zur Oberfläche, gibt es zwei mögliche Einheitsmaschen in der x-y-Ebene. Diese sind schematisch in Abb. 5.6(a) mit der Zuordnung der entsprechenden Domänenarten abgebildet. Aus

	90° LD rot	90° LD blau
0° LD rot	3 (D1); 12 (D1)	11 (D2); 17 (D2); 28 (D2)
0° LD blau	5 (U3); 14 (D3); 19 (D3)	4 (U4); 18 (U4)

Tab. 5.3: Asymmetrie (rot/blau) der in Abb. 5.6(b) & (d) bezeichneten Bereiche im LD-PEEM vor (0°) und nach Rotation (90°) der Probe um 90°. Der entsprechend Tab. 5.2 zugeordnete Domänentyp zu den einzelnen Bereichen ist in Klammern angegeben.

Symmetriegründen erlaubt die Formanisotropie keine Unterscheidung von beispielsweise D1- und D3-Domänen im linearen Dichroismus. Nach Drehung der Probe um 90° ist eine Unterscheidung mit p-polarisiertem Licht möglich, mit s-polarisiertem Licht jedoch nicht. Auf Grund komplexer elektronenoptischer Verzerrungen können nicht direkt zwei Messungen voneinander subtrahiert werden bei denen sich der Rotationswinkel der Probe um 90° unterscheidet. Es ist jedoch möglich die relativen Kontraste in den beiden LD-PEEM-Bildern zu vergleichen. Während in Abb. 5.6(b) das LD-PEEM-Bild mit erhöhtem Kontrast bei unrotierter Probe dargestellt ist (vgl. Abb. 5.5(c)), zeigt Teilabb. (c) das entsprechende Bild bei um 90° rotierter Probe. Die Intensitätsverteilung in den zugehörigen Einzelmessungen war nicht homogen auf Grund von störenden Einflüssen des Probenrandes. Dies erklärt auch die leicht inhomogene Erscheinung im Asymmetriebild. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem in Teilabb. (b) gezeigten Asymmetriebild wurden die Kontraste in den eindeutig zuordenbaren Bereichen überzeichnet und das Ergebnis ist in Abb. 5.6(d) gezeigt. Bereiche mit großen Asymmetriewerten sind blau, mit kleinen rot und mit schwer zuordenbarer Asymmetrie auf Grund zu geringer Abmessungen oder zu geringer Kontraste gelb gekennzeichnet. Einige der Domänen sind entsprechend der in Abb. 5.5(d) eingeführten Nummerierung in beiden Messungen bezeichnet. Die jeweilige Farbe (rot/blau) dieser Bereiche als Maß für die Asymmetrie vor und nach Rotation der Probe um 90° ist in Tab. 5.3 aufgeführt unter Angabe der zugehörigen Domänenart. Man erkennt, dass bei Eintragungen im gleichen Feld (z.B. 11 & 28) und auch zwischen den Diagonalelementen (z.B. 3 & 4) das Vorzeichen des Kontrasts gleich geblieben ist. Im Gegensatz dazu wird beispielsweise eine Kontrastveränderung zwischen zwei Domänen beobachtet, die in der gleichen Zeile (bzw. Spalte) aber unterschiedlichen Spalten (bzw. Zeilen) eingeordnet sind. Außerdem kommt es zur Kontrastumkehr zwischen Domänen, die unten links und oben rechts eingeordnet sind (z.B. 5 & 11). Vergleicht man die Domänenarten, für die eine Kontrastinversion beobachtet wird, mit der Zuordnung in Abb. 5.6(a), so erkennt man, dass keine dieser Kombinationen eine Unterscheidung von D- bzw. U-Domänen mit gleichartig verzerrter Einheitsmasche untereinander erlaubt. Demnach werden die im LD-PEEM (Abb. 5.5(c)) beobachteten Strukturen nicht durch die Formanisotropie verursacht.

Berücksichtigt man den Anteil des Laserlichts mit s-Polarisation, der sich durch den Einfallswinkel des Laserstrahls von 65° ergibt, so darf die Verzerrung der Einheitszelle senkrecht zur Probenoberfläche nicht vernachlässigt werden. Der Einfluss der s-polarisierten Anteile führt dazu, dass die Form-

anisotropie als Ursache für die Kontraste im LD-PEEM nicht endgültig ausgeschlossen werden kann.

Demzufolge lassen sich die im LD-PEEM abgebildeten Strukturen durch die antiferromagnetischen Domänen der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Oberfläche erklären. In einem vereinfachten Bild, das die rhomboedrische Verzerrung in Oberflächennormalenrichtung vernachlässigt, können unterschiedliche elastische Verspannungen als Ursache für die beobachteten Kontraste ausgeschlossen werden. Jedoch ist es auf Grund der komplexen experimentellen Geometrie nicht vollständig möglich diesen Einfluss auszuschließen. Außerdem ist neben diesen Erklärungen auch eine Überlagerung beider Effekte denkbar.

5.2.2 Zirkularer Dichroismus

Die Berechnung der Asymmetrie zwischen einer mit links- und einer mit rechtszirkular polarisiertem Licht durchgeführten PEEM-Messung an der bisher diskutierten Probenstelle liefert die in Abb. 5.7(a) gezeigte räumliche Verteilung des zirkularen Dichroismus⁵. Auch hier ist auf Grund von Leistungsschwankungen die Differenz der Asymmetrien verschiedener Bereiche von Interesse. Zwischen den in Abb. 5.2(c) bezeichneten Bereichen ① und ② beträgt die Differenz $(0,05 \pm 0,01)$ und ist somit etwa um Faktor 2 geringer als die durch den linearen Dichroismus erzeugte Asymmetrie. Für die folgende Diskussion ist das CD-PEEM-Bild aus Abb. 5.7(a) mit erhöhtem Kontrast in Teilabb. (b) dargestellt. Zusätzlich ist die aus der Kombination von Polarisationsmikroskopie, PEEM und LD-PEEM ermittelte Domänenstruktur überlagert (vgl. Abb. 5.5). Man erkennt deutlich, dass sich alle im CD-PEEM beobachteten Strukturen durch Teile dieses Musters erklären lassen. Vergleicht man das CD-PEEM-Bild mit der Polarisationsmikroskopie-Aufnahme der gleichen Probenstelle in Abb. 5.7(c), so fällt auf, dass die jeweils abgebildeten Strukturen nahezu identisch sind. So weisen die dunklen Bereiche in der Polarisationsmikroskopie (geradzahlige Domänen) typischerweise eine geringere Asymmetrie im zirkularen Dichroismus auf (rot), als die hellen Bereiche. Diese erscheinen im CD-PEEM grün. Eine Abweichung von dieser Regel stellen die Bereiche 6 und 9 dar. Da CD-PEEM, im Gegensatz zur Polarisationsmikroskopie, nicht empfindlich auf die ferroelastischen Eigenschaften ist, besteht demzufolge eine Kopplung zwischen den jeweils zu Grunde liegenden Kontrastmechanismen. Im Folgenden soll eine mögliche Erklärung für die im CD-PEEM abgebildeten Strukturen vorgestellt werden.

Der Vergleich des CD-PEEM-Bildes mit dem LD-PEEM-Bild in Abb. 5.7(d) zeigt deutliche Unterschiede in den beobachteten Kontrasten. So ist beispielsweise für die Bereiche 4 & 14 oder auch 12 & 17 die Asymmetrie im LD-PEEM gleich, während sie im CD-PEEM unterschiedliche Werte annimmt. Demnach besitzen die Kontraste im CD-PEEM eine andere Ursache als im LD-PEEM. Entsprechend der Diskussion des vorhergehenden Abschnitts ist eine Möglichkeit, dass im LD-PEEM die antiferromagnetische Domänenstruktur der Oberfläche abgebildet wird. Die Beobachtung unterschiedlicher Muster im LD- und im CD-PEEM ist durchaus

⁵Im Folgenden wird die so ermittelte räumliche Verteilung des zirkularen Dichroismus als CD-PEEM bezeichnet.

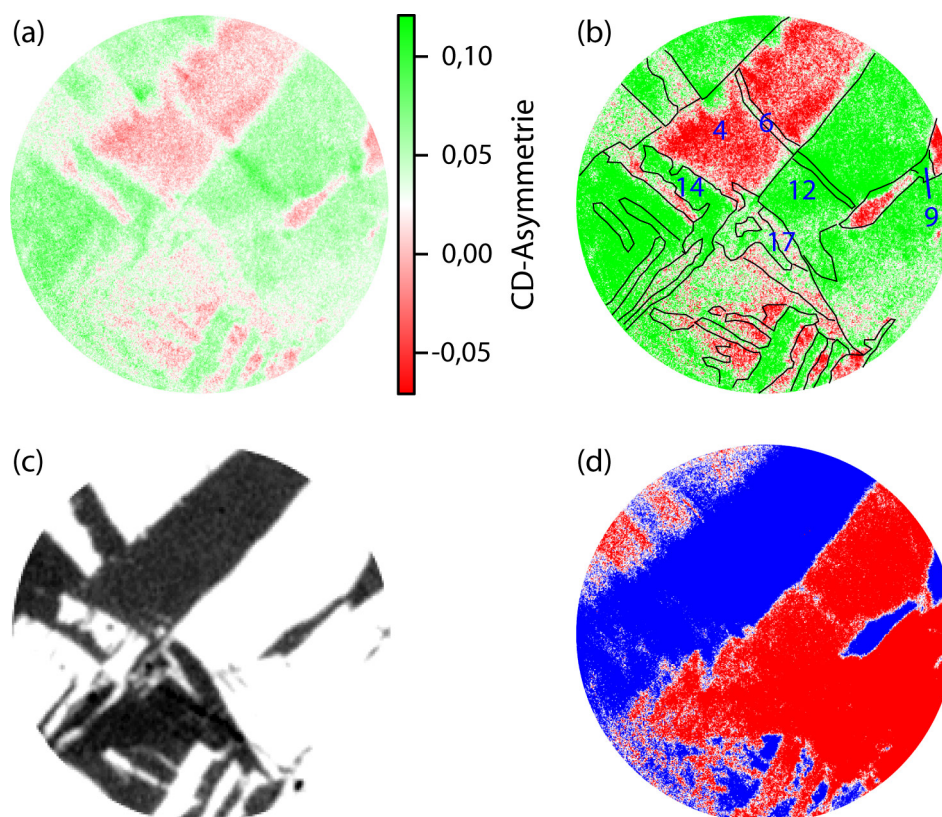


Abb. 5.7: (a) Ortsaufgelöste Abbildung der durch den zirkularen Dichroismus verursachten Asymmetrie der in Abb. 5.2 gezeigten Domänenstruktur. (b) Wie (a), jedoch mit erhöhtem Kontrast und Überlagerung der in Abb. 5.5 ermittelten Domänenstruktur. (c) Polarisationsmikroskopie-Messung bzw. (d) LD-PEEM der gleichen Probenstelle (vgl. Abb. 5.2(b) bzw. Abb. 5.5(c)).

konsistent mit diesem Modell, da zirkular polarisiertes Licht aus Symmetriegründen nicht empfindlich auf Unterschiede der antiferromagnetischen Eigenschaften einer Probe ist. Jedoch bewirken magnetische Strukturen, die eine Helizität aufweisen, einen zirkularen Dichroismus. Demnach ist eine mögliche Ursache für den beobachteten Zirkulardichroismus im Schwellen-PEEM die Spinspirale im BiFeO_3 -Einkristall. Diese besitzt für jede antiferromagnetische Domäne jeweils drei unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen⁶. Ausgehend von einer strengen magnetoelektrischen Kopplung sind auch für jede ferroelastische Domäne mehrere verschiedene Orientierungen der Spinspirale möglich. Demnach kann der vom LD-PEEM abweichende Kontrast im CD-PEEM gut durch sich unterschiedlich ausbreitende Spinspiralen beschrieben werden, ohne genaue Annahmen zum Kontrastmechanismus im LD-PEEM zu machen.

5.3. Ausblick

Um die Frage zu klären, ob die im LD-PEEM (und auch CD-PEEM) beobachteten Kontraste magnetischen Ursprungs sind, besteht eine Möglichkeit darin, die Pro-

⁶Näheres siehe Abschnitt 2.4.

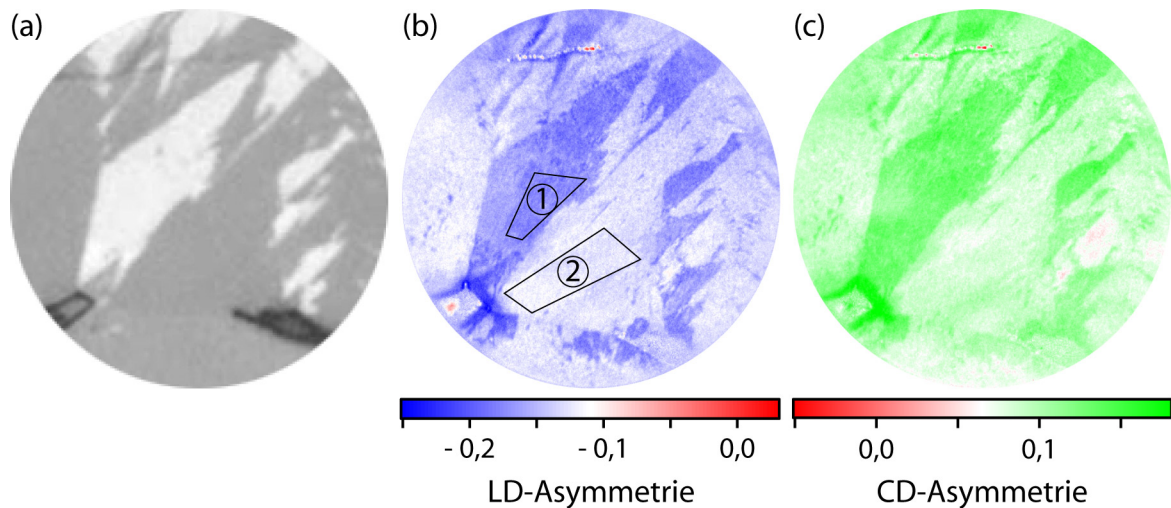


Abb. 5.8: (a) Polarisationsmikroskopie-Aufnahme (zur Verfügung gestellt von M. Alexe), (b) LD-PEEM und (c) CD-PEEM des gleichen Probenausschnitts bei Raumtemperatur ($\text{FOV} = 150 \mu\text{m}$, $h\nu = 4,37 \text{ eV}$).

be auf Temperaturen oberhalb der Néel-Temperatur zu heizen. Bei Temperaturen über T_N ist sowohl die kurzreichweitige antiferromagnetische Ordnung als auch die langreichweitige Ordnung der Spinspirale nicht mehr existent. Werden jedoch weiterhin Strukturen im LD- bzw. CD-PEEM beobachtet, so ist dies ein Beleg dafür, dass deren Ursache jeweils nicht (ausschließlich) im Magnetismus begründet ist.

In Abbildung 5.8(a) ist die Polarisationsmikroskopie-Aufnahme eines weiteren Probenausschnitts dargestellt. Die Teilabb. (b) bzw. (c) zeigt jeweils das zugehörige LD- bzw. CD-PEEM-Bild bei Raumtemperatur. Die beiden markierten Bereiche ① und ② erscheinen in allen Messungen weitgehend homogen. Als Maß für den Kontrast zwischen den beiden Bereichen im LD- und CD-PEEM dient jeweils die Differenz der Asymmetrien A_1 und A_2 . Diese beträgt bei Raumtemperatur im linearen Dichroismus etwa $-0,05$ und im zirkularen Dichroismus etwa $0,07$.

Erhöht man die Proben temperatur im PEEM bis auf 670 K ist keine Veränderung der im LD- und CD-PEEM abgebildeten Strukturen feststellbar. Zur quantitativen Analyse ist exemplarisch die Temperaturabhängigkeit des Kontrasts zwischen den Bereichen ① und ② in Abb. 5.9 aufgetragen. In dem untersuchten Temperaturintervall ist die Differenz zwischen A_1 und A_2 sowohl für den Fall des linearen als auch des zirkularen Dichroismus nahezu konstant und beträgt im Mittel $(-0,05 \pm 0,01)$ bzw. $(0,07 \pm 0,01)$. Die vertikale gestrichelte Linie gibt die Lage der Néel-Temperatur von BiFeO_3 an. Oberhalb dieser Temperatur verringert sich eventuell der Kontrast im LD-PEEM zwischen den Bereichen ① und ② betragsmäßig. Jedoch ist auf Grund der Datenlage keine belastbare Aussage möglich. Es sind weiterführende Messungen bei Temperaturen deutlich oberhalb der Néel-Temperatur notwendig, um diesen Trend zu bestätigen oder zu widerlegen. Für derartige Experimente ist ein Umbau der Heizung im PEEM notwendig, der im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgte.

Die beobachtete Konstanz des Kontrasts im LD-PEEM zwischen Raumtemperatur

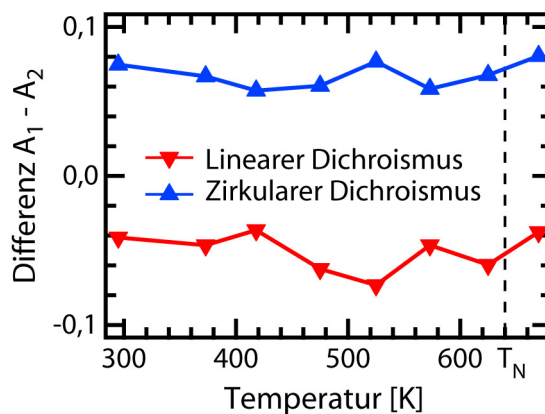


Abb. 5.9: Temperaturabhängigkeit der Differenz der Asymmetrien zwischen den Bereichen ① und ② aus Abb. 5.8 im LD- und CD-PEEM.

und T_N widerspricht den Ergebnissen von Zhao *et al.*, wonach eine kontinuierliche Verringerung von $\langle M^2 \rangle$ erwartet wird [28], was ein Absinken des magnetisch bedingten Kontrasts im XPEEM zur Folge hat. Da jedoch der Einfluss der antiferromagnetischen Ordnung auf die Schwellenphotoemission noch nicht eindeutig geklärt ist, ist nicht bekannt, ob man ein derartiges Verhalten auch bei den hier vorgestellten Messungen erwarten würde. Demzufolge ist es von großem Interesse den genauen Kontrastmechanismus verschiedener antiferromagnetischer Domänen im Schwellen-PEEM aufzuklären. Dazu eignet sich beispielsweise NiO, da dieses rein antiferromagnetisch ist und keine weiteren ferroischen Eigenschaften besitzt.

Die beiden vorgeschlagenen Experimente ermöglichen zukünftig die Beantwortung der Frage, ob die im LD- und CD-PEEM beobachteten Strukturen der BiFeO₃(001)-Oberfläche magnetischer Natur sind.

6 Laser-induzierte Veränderungen von Sexithiophen/Ag(001)

In-situ-Messungen während des α -Sexithiophen-(6T)-Wachstums auf Ag(001) zeigen nach Beendigung der Sublimation eine zeitliche Abnahme der Photoemissionsintensität im Laser-PEEM. Der beobachtete Abfall ist oberhalb einer Schwellenenergie von der absoluten Anzahl der einfallenden Photonen abhängig. STM-, UPS- und XPS-Messungen erlauben den Schluss, dass durch die Laserbestrahlung eine Desorption und Oligomerisierung der 6T-Moleküle ausgelöst wird. Ähnliche Prozesse finden auch temperaturinduziert oder durch höherenergetische Strahlung, wie beispielsweise Röntgenstrahlung bei der XPS-Messung, statt. Es wird ein Modell eingeführt, das mögliche Reaktionen der 6T-Moleküle bei der Oligomerisierung diskutiert. Am Ende des Kapitels werden in einem kurzen Ausblick PEEM-Messungen an dickeren 6T-Schichten und mögliche Einflüsse der Polarisation des Lichts auf das Photoemissionssignal vorgestellt.

6.1. Einleitung

Halbleitende Materialien finden vielfältig Anwendung, beispielsweise in integrierten Schaltungen, in der Photovoltaik und in Lichtdetektoren bzw. -quellen. Bis vor wenigen Jahren wurden ausschließlich kristalline Halbleiter eingesetzt. Jedoch konnten Heeger, MacDiarmid und Shirakawa 1977 zeigen, dass auch die elektrische Leitfähigkeit organischer Polymere durch entsprechende Dotierung verändert werden kann [170]. Diese Erkenntnis legte den Grundstein für die organische Elektronik und wurde im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt. Heute werden die halbleitenden Eigenschaften organischer Filme bereits in Feldeffekttransistoren und optoelektronischen Bauteilen wie Leuchtdioden oder Solarzellen genutzt.

Als ein vielversprechendes Material für die Anwendung in organischen Bauelementen gilt Polythiophen [171]. Da dieses sich bezüglich der elektronischen Eigenschaften kaum von Oligothiophenen aus sechs oder mehr Monomeren unterscheidet [172], werden systematische Studien häufig an Schichten aus den kürzeren Oligothiophenen durchgeführt. Diese lassen sich leichter mit hoher Ordnung und Reinheit präparieren. Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften organischer Filme hängen sowohl von der molekularen Ordnung und Orientierung [173] als auch von der Art der Grenzfläche ab (organisch/(an-)organisch) [174]. Eine geeignete Methode das Wachstum organischer Schichten direkt zu beobachten, ist PEEM (u.a. [175–179]). Dabei wird ausgenutzt, dass insbesondere die ersten Lagen verschiedene Austrittsarbeiten aufweisen und sich so durch klare Kontraste voneinander abheben.

Bei den PEEM-Messungen ist es wichtig darauf zu achten, dass durch den Photo-

emissionsprozess die organischen Moleküle nicht verändert werden. So beobachteten beispielsweise Meyer zu Heringdorf *et al.*, dass durch die Strahlung einer Hg-Gasentladungslampe die Desorption und Zersetzung von Pentacen auf einer Si(001)-Oberfläche ausgelöst wird [175]. Außerdem gibt es auch Berichte in der Literatur über die Oligomerisation von Thiophenverbindungen durch höherenergetische Strahlung. Salaneck *et al.* setzten einige Nanometer dicke Thiophen-Filme auf einem Goldsubstrat gezielt Mg $K\alpha$ -Strahlung aus [180]. Die Filme wiesen daraufhin eine deutlich höhere thermische Stabilität auf. Im XPS-Spektrum sind der C1 s- und S $2p_{3/2}$ -Peak im Vergleich zur ursprünglichen Schicht zu geringeren Bindungsenergien verschoben (um 0,7 bzw. 1,1 eV). Die Peakpositionen stimmen mit denen von elektrochemisch synthetisierten Polythiophen überein. Die außerdem im UPS beobachteten Veränderungen lassen sich durch eine Polymerisation des Thiophens durch die Röntgen-Exposition erklären. Zum gleichen Ergebnis gelangten auch Baumgärtner *et al.* [181] bei der Exposition eines 15 nm dicken Thiophenfilms auf Ag(111) mit Mg $K\alpha$ -Strahlung. Es wurde ebenfalls eine chemische Verschiebung im XPS und eine höhere thermische Stabilität beobachtet. Im Anschluss konnte in einem Heizexperiment die Desorption von 2T und 3T nachgewiesen werden. Dabei findet diese Oligomerisation nur für Filme mehrerer Lagen statt und konnte in der ersten ML nicht beobachtet werden. Im Gegensatz dazu erklären Raza *et al.* die durch Röntgen- oder Elektronenstrahlung ausgelöste Polymerisierung einer Thiophen-Multilage auf $TiO_2(001)$ durch einen Substrat-Sekundärelektronenprozess, da die Reaktion hauptsächlich an der Grenzfläche stattfindet [182]. Dies ist im Einklang mit den Beobachtungen von Hernandez *et al.* an 3-Hexyl-Thiophen-Filmen auf polykristallinem Gold bei Beleuchtung mit Röntgen-, Elektronen- oder UV-Strahlung [183]. Die dadurch induzierte Desorption von Monomeren und die Oligomerisation findet nahe der Goldoberfläche statt. Sie wird daher als ein substratvermittelter Prozess mittels Photoelektronen interpretiert. In den aufgeführten Studien wurden die röntgenstrahlungsinduzierten Veränderungen der Thiophenfilme mit verschiedenen spektroskopischen Methoden (UPS, XPS, FTIR) und außerdem mit NEXAFS [184,185] untersucht. Die konkret ablaufende Reaktion, die zur Polythiophenbildung führt, ist jedoch nicht bekannt. Vermutlich handelt es sich im strengen Sinne der Definition nicht um eine Polymerisation, sondern um eine durch langsame Elektronen induzierte chemische Reaktion.

Die aufgeführten Arbeiten machen deutlich, dass bei Photoemissionsuntersuchungen organischer Schichten darauf geachtet werden muss, ob die Schichten durch die Messung verändert werden. Außerdem ist es unerlässlich den zu Grunde liegenden Prozess aufzuklären, um die Messbedingungen entsprechend anpassen zu können.

6.2. Untersuchung ultradünner 6T-Filme im Laser-PEEM

Die 6T-Schichten wurden nach der in Abschnitt 3.4. beschriebenen Prozedur präpariert und charakterisiert. Die Untersuchung der elektronischen Struktur im Valenzbandbereich erfolgte mittels UPS. In Abbildung 6.1 sind die jeweils gemess-

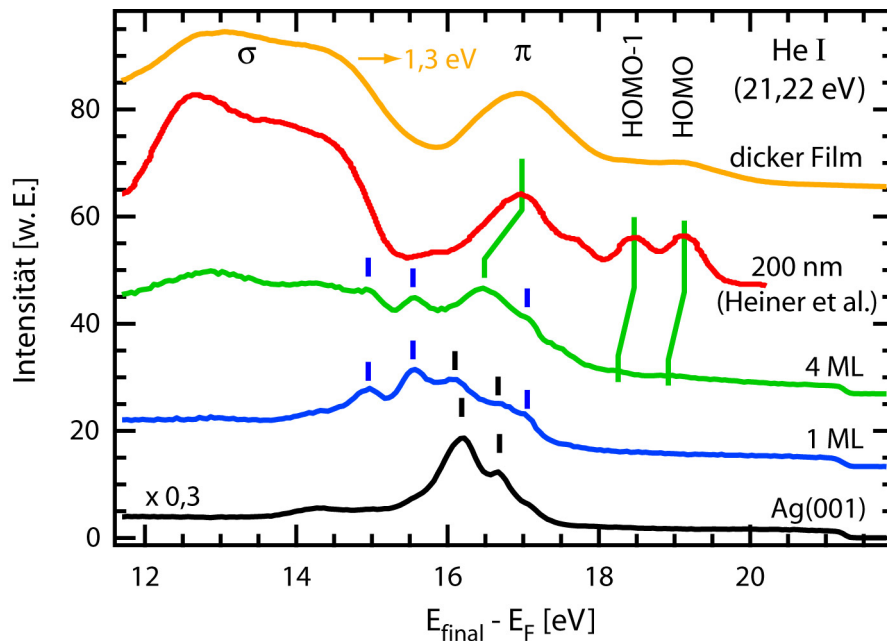


Abb. 6.1: Mittels UPS untersuchte Valenzbandstruktur des sauberen Ag(001)-Substrats und unterschiedlich dicker 6T-Schichten. Mit zunehmender Schichtdicke werden die charakteristischen Ag-Strukturen (schwarze Balken) schwächer und es kommt im Bereich um 16,5 eV zur Herausbildung des π -Bandes und im Bereich von 12 bis 15,3 eV des σ -Bandes von 6T. Bei Schichtdicken oberhalb 4 ML sind schwach das HOMO und HOMO-1 zu erkennen. Alle Datensätze wurden mit HeI-Strahlung gemessen bis auf die rote Kurve. Diese Messung wurde von Heiner an einer 200 nm dicken 6T-Schicht auf Au(110) am Synchrotron ($h\nu = 50$ eV) durchgeführt (entnommen aus [99]).

senen Intensitäten als Funktion der Endzustandsenergie bezogen auf das Fermi-Niveau dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt das Spektrum der sauberen Ag(001)-Oberfläche. Sie ist in einem weiten Energiebereich unterhalb des Fermi-Niveaus konstant bis zum Einsetzen des Signals der d-Bänder (14 bis 17,5 eV). Die beiden charakteristischen Ag-Maxima (schwarze Balken) sind ebenfalls bei dem mit 1 ML 6T bedeckten Substrat zu erkennen (blaue Kurve). Die drei weiteren Charakteristika bei 17,0 eV, 15,6 eV und 15,0 eV (blaue Balken) lassen sich eindeutig Zuständen des 6T zuordnen. Ihre Intensität steigt mit wachsender Schichtdicke, wie bei der 4 ML dicken Schicht zu sehen ist (grüne Kurve). Zusätzlich bilden sich zwei weitere sehr markante Bereiche heraus, die sich dem π -Band (um 16,5 eV) und dem σ -Band (12 bis 15,3 eV) zuordnen lassen [172]. Dabei handelt es sich bei dem intensiven Signal im π -Band um nichtbindende π -Zustände, die aus den $S3p_z$ - und $C2p_z$ -Zuständen der C_β -Atome gebildet werden. Bei kleineren Energien tritt vor allem für dickere Filme eine deutliche Schulter hervor, die auf delokalisierte π -Zustände zurückzuführen ist. Diese bindende Flanke des π -Bandes geht in den Ausläufer des σ -Bandes über. Zwischen dem π -Band und der Fermi-Kante bilden sich schwach zwei zusätzliche Peaks mit einem Abstand von 0,7 eV heraus. Hierbei handelt es sich um das HOMO und HOMO-1. Deutlicher treten diese beiden Peaks bei der roten Messkurve eines 200 nm dicken 6T-Films auf Au(110)

auf. Dieser Datensatz, der am Synchrotron ($h\nu = 50$ eV) bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Laserlicht gemessen wurde, um eine Aufladung der Schicht zu vermeiden, wurde der Arbeit von Heiner entnommen [99]. Außerdem ist das UPS-Spektrum einer Schicht gezeigt, die mehrere Hundert Nanometer dick ist. Dieses wurde erneut mit HeI-Strahlung einer herkömmlichen Laborlichtquelle gemessen ohne zusätzliche Kompensation möglicher Aufladungseffekte. XPS-Messungen dieser 6T-Schicht weisen eine Verschiebung des C 1s- und S $2p_{3/2}$ -Peaks von etwa 1,1 eV zu höheren Bindungsenergien auf im Vergleich zu den Positionen der 6T-Monolage. Überträgt man diese in den XPS-Spektren beobachtete Verschiebung auf die Valenzbandstruktur in Abb. 6.1, so muss die gelbe Kurve nach rechts, d.h. zu höherer kinetischer Energie verschoben werden. In dem vorliegenden Fall wurde sie um 1,3 eV verschoben, da dann eine gute Übereinstimmung mit dem von Heiner gemessenen Spektrum vorliegt. Es ist durchaus plausibel, dass die Spektren verschiedener dicker Schichten gegeneinander verschoben sind. Diese Schichten besitzen einen halbleitenden Charakter und Aufladungseffekte sind möglich. Außerdem kommt es in Abhängigkeit von der jeweiligen Dotierung zu unterschiedlich großen Bandverbiegungen an der Grenzfläche zum metallischen Substrat, was Einfluss auf die Lage des Fermi-Niveaus hat. Zusätzlich ist auch eine Bandverbiegung an der Oberfläche möglich. Diese Einflüsse spiegeln sich auch in den Angaben in der Literatur wider. Die absoluten Positionen von HOMO, HOMO-1 und dem signifikanten Zustand im π -Band variieren um bis zu 1 eV [172,186,187]. Jedoch sind sich die Spektren in ihrer Form sehr ähnlich und die relative Lage der einzelnen Charakteristika zueinander ist nahezu identisch. Die Übereinstimmung mit den in Abb. 6.1 gezeigten Datensätzen ist gut.

Die Auswertung der UPS-Spektren erlaubt außerdem die Bestimmung der Austrittsarbeit. Diese ist für verschieden dicke 6T-Schichten in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Dabei ist zusätzlich ein zweiter Datensatz aufgeführt, der im Rahmen der Bachelorarbeit von A. Blättermann an einer anderen UHV-Kammer (SPECS) und mit einem anderen Ag(001)-Kristall gemessen wurde. Man erkennt, dass sich mit

Bedeckung (ML)	Φ (eV)	Experiment
0	4,38	Kristall 1, Omicron
0	4,41	Kristall 2, SPECS
1	3,70	Kristall 1, Omicron
4	3,60	Kristall 1, Omicron
dick	3,63	Kristall 2, SPECS

Tab. 6.1: Austrittsarbeiten verschieden dicker 6T-Filme, die auf zwei unterschiedliche Ag(001)-Substrate gewachsen und in unterschiedlichen UHV-Kammern gemessen wurden.

steigender Schichtdicke die Austrittsarbeit verringert. Der größte Abfall findet im 6T-Monolagenbereich statt. Beim Schließen der ersten Monolage ist die Austrittsarbeit um etwa 0,7 eV verringert. Durch Erhöhen der Schichtdicke sinkt die Austrittsarbeit nur noch geringfügig ab. Ein ähnliches Verhalten wurde auch für das Wachstum von 6T auf anderen metallischen Substraten beobachtet, beispielsweise von Schwieger *et al.* auf polykristallinem Gold [188]. Auch Ivanco *et al.* berichten über einen zunächst steilen, linearen Abfall der Austrittsarbeit um etwa 0,6 eV

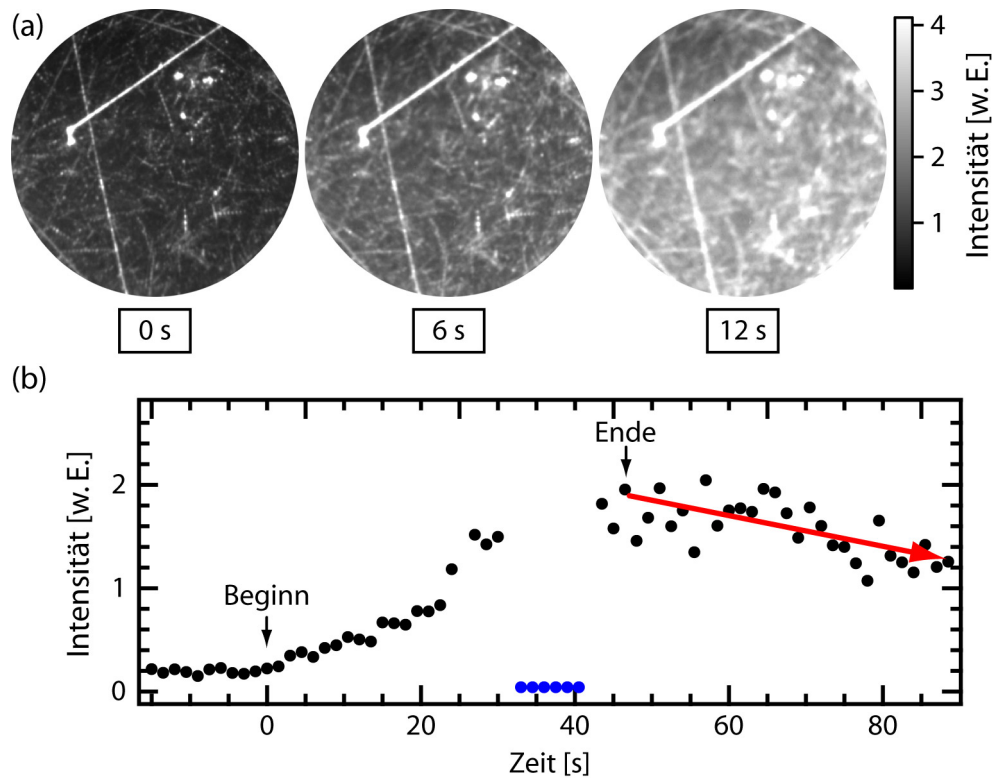


Abb. 6.2: In-situ-PEEM-Messung während des Aufdampfens von 6T auf Ag(001). (a) PEEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Aufdampfzeiten ($h\nu = 4,35$ eV). (b) Zeitliche Entwicklung der mittleren Photoemissionsintensität im PEEM (FOV = $150 \mu\text{m}$, $h\nu = 4,18$ eV, $P = 0,62$ mW). Die Sublimation erfolgte etwa bis $t = 50$ s. In der Zeit zwischen $t = 34$ s und 42 s war der Laserstrahl geblockt, um die Konstanz des Hintergrundsignals im PEEM zu überprüfen.

beim Wachstum der 1. ML von flach liegendem 6T auf der oxidischen $\text{TiO}_2(110)$ - (1×1) -Oberfläche [189]. Durch Aufbringen zusätzlicher Lagen verändert sich die Austrittsarbeit ebenfalls nur geringfügig.

In-situ-PEEM-Messungen erlauben eine direkte Beobachtung des 6T-Wachstums auf dem sauberen Silbersubstrat. In Abbildung 6.2(a) sind drei PEEM-Aufnahmen dargestellt, die bei unterschiedlichen Aufdampfzeiten aufgenommen wurden. Das erste PEEM-Bild zeigt die saubere Ag(001)-Oberfläche, auf der Polierspuren zu erkennen sind. Beim Aufwachsen von 6T erhöht sich die Bildhelligkeit zunehmend auf Grund der geringer werdenden Austrittsarbeit. Am Ende des Aufdampfens liegt die Bedeckung klar im Submonolagenbereich. STM-Messungen an vergleichbaren Schichten bei Raumtemperatur zeigen, dass das 6T schnell auf der Oberfläche diffundiert und keine geordneten Strukturen bildet [102,103]. Auch auf der größeren Längenskala, die mit dem PEEM erschlossen wird, werden keine lateralen Bedeckungsvariationen, wie beispielsweise Inseln, beobachtet. Die Oberfläche wird gleichmäßig heller, ohne dass sich Bereiche ausbilden, die sich deutlich in ihrer Austrittsarbeit unterscheiden. Teilabbildung (b) zeigt die Entwicklung der mittleren Helligkeit im Bild auf einer größeren Zeitskala. Zunächst steigt die Intensität nach Beginn des Aufdampfvorgangs deutlich an. Zwischen $t = 34$ s und

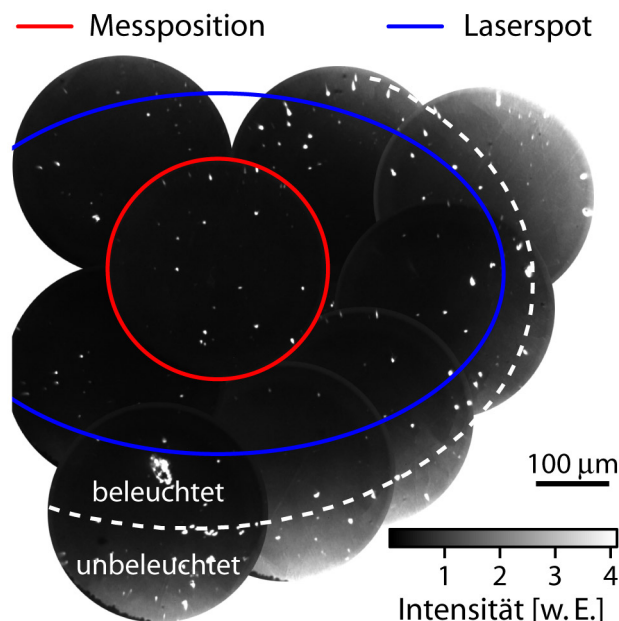


Abb. 6.3: Zehn aneinandergefügte PEEM-Bilder aufgenommen um eine Probenposition, die vorher intensiv vermessen wurde (rot umrandet). Die blaue Markierung stellt näherungsweise die Größe des zugehörigen Laserspots auf der Probe dar ($h\nu = 3,84$ eV, $P = 0,5$ mW).

42 s wurde der Laserstrahl geblockt und nach knapp 50 s das Aufdampfen beendet. Danach würde man eine nahezu konstante Intensität im PEEM erwarten, wobei Schwankungen durch Fluktuationen des Lasers oder durch Ordnungsprozesse des 6T auf der Oberfläche möglich sind. Jedoch nimmt die mittlere Bildhelligkeit kontinuierlich ab. Dieser Trend ist durch den roten Pfeil kenntlich gemacht. Dabei kann eine Beeinflussung der Probe durch das elektrische Feld des PEEM ($\approx 10^6 \frac{V}{m}$) ausgeschlossen werden, da bei STM-Messungen lokal deutlich höhere Feldstärken ($\approx 10^9 \frac{V}{m}$) wirken und dabei keine Veränderungen der Probenoberfläche beobachtet werden können.

In Abbildung 6.3 ist eine Abfolge benachbarter PEEM-Aufnahmen (FOV jeweils $300 \mu\text{m}$) einer 1 ML dicken 6T-Schicht gezeigt, die vor der PEEM-Messung abgeschlossen wurde. Die Position einer vorhergehenden intensiven Messung ist rot markiert und die zugehörige Laserspotgröße durch die blaue Ellipse abgeschätzt¹. Wie in Abschnitt 3.3. beschrieben, wurde stets eine Spotgröße gewählt, die größer als der untersuchte Probenausschnitt ist, um eine Ausleuchtung höherer Homogenität zu erreichen. Man erkennt deutlich, dass die beleuchtete Stelle am dunkelsten erscheint und die Bildhelligkeit außerhalb der zugehörigen Laserspotposition wieder größer wird. Demnach findet der beobachtete Abfall der Photoemissionsintensität von 6T/Ag(001) nur in einem begrenzten Bereich um die Messposition herum statt. Eine quantitative Aussage lässt die gezeigte Messung insofern nicht zu, da zur Aufnahme der angrenzenden PEEM-Bilder weitere Probenausschnitte vermessen wurden. Dies geschah zwar für deutlich kürzere Zeit, aber ein ein-

¹Der streifende Einfallswinkel des Laserstrahls führt zu einer elliptischen Projektion des etwa kreisförmigen Strahlquerschnitts auf der Oberfläche.

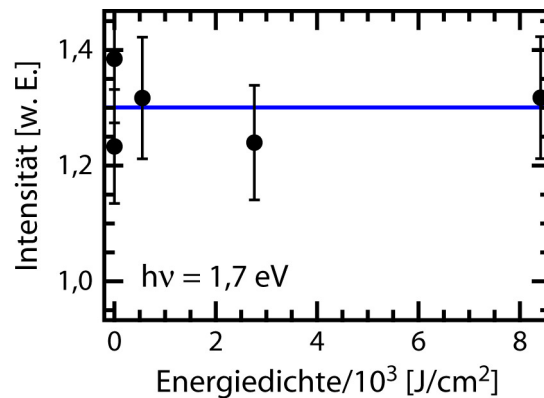


Abb. 6.4: Veränderung der Intensität von 1 ML 6T/Ag(001) im PEEM nach Beleuchtung mit Laserlicht im infraroten Bereich ($h\nu = 1,72$ eV). Da die Photonenenergie zu gering zur Bildgebung im PEEM war, wurde ein UV-Strahl zur Messung der Intensität eingesetzt ($h\nu = 3,88$ eV).

setzender Abfall der Bildhelligkeit kann trotzdem nicht ausgeschlossen werden. Zusammenfassend legt die Beobachtung aus Abb. 6.3 den Schluss nahe, dass der Bleichprozess lokalisiert um die Messposition herum stattfindet und folglich durch die Laserillumination selbst ausgelöst wird. Dies steht in Einklang mit den Beobachtungen von Meyer zu Heringdorf *et al.*, die zeigten, dass das Licht einer Hg-Gasentladungslampe die Desorption und Zersetzung von Pentacen bewirkt [175]. Als entscheidender Faktor wird dabei der sichtbare und infrarote Anteil des Spektrums diskutiert, dessen Anteil etwa 75% der Gesamtintensität beträgt, da ein derartiger Einfluss durch monochromatische Synchrotron- oder Laserstrahlung im UV-Bereich nicht beobachtet wurde [190,191].

Im Folgenden soll untersucht werden, ob auch für die hier diskutierten 6T-Schichten eine spektrale Abhängigkeit der Intensitätsabnahme des PEEM-Signals besteht. Bei Exposition einer 1 ML dicken 6T-Schicht mit Laserstrahlung im sichtbaren Bereich ($h\nu = 3,0$ eV) und Leistungen zwischen 0,8 und 2,7 mW konnte nach wenigen Minuten ein deutlicher Abfall der Photoemissionsintensität beobachtet werden. Der konkrete Zusammenhang zwischen der Laserleistung und der Signalabnahme wird weiter unten im Detail diskutiert. In Abb. 6.4 ist dargestellt, wie sich die Beleuchtung der Probe mit IR-Laserlicht der Photonenenergie 1,72 eV auswirkt. Dabei ist die PEEM-Intensität als Funktion der eingetragenen Energiedichte, d.h. dem Produkt aus Laserleistung und Expositionsdauer bezogen auf die beleuchtete Fläche, dargestellt². Da bei der Photonenenergie von 1,72 eV weder durch Ein-Photon- noch durch Zwei-Photonen-Photoemission die Abbildung im PEEM möglich ist, wurde die Probe jeweils mit IR-Laserlicht unterschiedlicher Leistung beleuchtet und anschließend mit einem UV-Strahl ($h\nu = 3,88$ eV) die Photoemissionsintensität gemessen. Auf Grund der gering gewählten UV-Leistung und Beleuchtungsdauer kann der durch die UV-Strahlung bedingte Abfall der Photoemissionsintensität vernachlässigt werden. Die Streuung der Datenpunkte in Abb. 6.4 ist auf Laserfluktuationen zurückzuführen. Selbst bei hoher Energiedich-

²Die Größe des Laserspots wurde entsprechend Abb. 6.3 zu etwa 0,3 mm² abgeschätzt. Diese Größe dient auch als Bezug für alle nachfolgenden Fluenzangaben.

te bewirkt IR-Laserlicht dieser Photonenenergie im Rahmen der Genauigkeit keine Intensitätsabnahme. Demnach existiert für die Prozesse, die zur Abnahme der Photoemissionsintensität führen, vermutlich eine Schwellenphotonenenergie. Dies erscheint plausibel bei Betrachtung des Absorptionsspektrums von 6T. Horowitz *et al.* untersuchten die UV-VIS-Absorption von 6T-Einkristallen und beschreiben signifikante Absorption im Bereich zwischen 2,5 und 3,5 eV [192]. Unterhalb von 2,2 eV sind die Kristalle transparent. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Messungen an 6T-Filmen auf verschiedenen Substraten (Quarz: [99], Quarzglas und Kaliumhydrogenphthalat: [193], Quarz und Indium-Zinn-Oxid: [194]). Geht man von einem ähnlichen Absorptionsverhalten von 1 ML 6T/Ag(001) aus, so beträgt der energetische Abstand von HOMO und LUMO etwa 2,2 eV, was deutlich oberhalb der verwendeten Photonenenergie von 1,72 eV liegt. Neben dieser Erklärung über die Bandlücke von 6T (②) ist in Abb. 6.5 eine weitere Möglichkeit schematisch dargestellt. Auch Photonen mit Energien kleiner als die Austrittsarbeit der Probe können Elektronen aus dem Substrat in unbesetzte Ag-Zustände anregen, die energetisch höher als das LUMO liegen (① a) und so zu einer Anregung des 6T führen können (① b). Die Schwelle wäre dementsprechend der energetische Abstand von LUMO und Fermi-Niveau. Der genaue Mechanismus lässt sich anhand der diskutierten Daten nicht aufklären. Es ist notwendig weitere Messungen bei anderen Wellenlängen durchzuführen, um konkret die energetische Lage der Schwelle zu bestimmen und diese mit dem Energieniveauschema bzw. Absorptionsspektrum zu vergleichen.

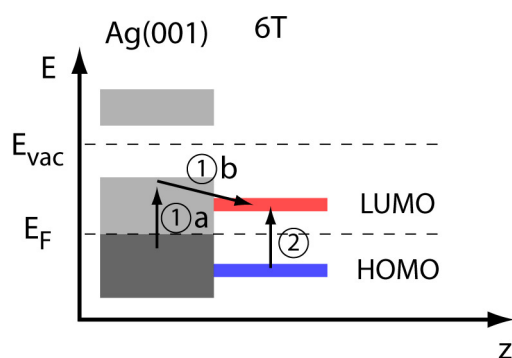


Abb. 6.5: Mögliche Erklärung für die Existenz einer Schwellenenergie für die Intensitätsabnahme im PEEM: ① Substratelektronen populieren unbesetzte Zustände, die energetisch höher als das LUMO liegen (Teilschritt a) und somit zu einer Anregung des 6T führen können (Teilschritt b). ② Die Bandlücke des 6T, d.h. die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO, die in Absorptionsmessungen zu 2,2 eV bestimmt wurde, definiert die Schwellenenergie. Die energetische Lage der Zustände relativ zueinander ist nicht maßstabsgetreu.

Generell steht die Existenz einer Schwellenenergie im Einklang mit den Beobachtungen von R. Hammer, der 6T auf Au(001) mittels STM untersucht [195]. Beim Überschreiten einer gewissen Tunnelspannung kommt es zur Zerstörung der Moleküle, in dem Bindungen gespalten werden oder Isomerisationen stattfinden. Eine detaillierte Analyse der Abhängigkeit dieser Prozesse von den Tunnelparametern

steht jedoch noch aus.

Bei der Untersuchung strahlungsinduzierter Veränderungen der Molekülfilme darf die Laserleistung nicht so hoch sein, dass thermische Effekte relevant werden. Vermutlich liegt darin auch die Erklärung der Beobachtung von Meyer zu Heringdorf *et al.* [175]. Die beobachtete Zersetzung und Desorption des Pentacen erfolgt thermisch induziert, wobei der sichtbare und infrarote Anteil des Spektrums einen wesentlichen Beitrag zu der Wärmestrahlung liefern. Dies erklärt auch, warum man bei monochromatischer UV-Synchrotron- und UV-Laserstrahlung derartige Effekte nicht beobachten konnte. Eine Abschätzung des lokalen Temperaturanstiegs durch die Laserstrahlung für die Experimente der vorliegenden Arbeit findet sich im Anhang A.5. Eine für Veränderungen des 6T relevante Erwärmung kann demnach ausgeschlossen werden.

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von UV-Strahlung auf die 6T-Schichten wurden verschiedene Stellen einer 4 ML dicken 6T-Schicht im PEEM UV-Strahlung ($h\nu = 3,51$ eV) unterschiedlicher Leistung ausgesetzt. Die Abnahme der mittleren, auf die jeweilige Laserintensität normierten PEEM-Intensität ist als Funktion der Zeit in Abb. 6.6(a) dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass der Abfall umso steiler erfolgt, je höher die eingestrahlte UV-Laserleistung ist. Als Maß dafür, dass jede der Messungen an äquivalenten Probenpositionen begonnen wurde, dienen die Anfangsintensitäten der Kurven. Diese sind im Rahmen der Ge-

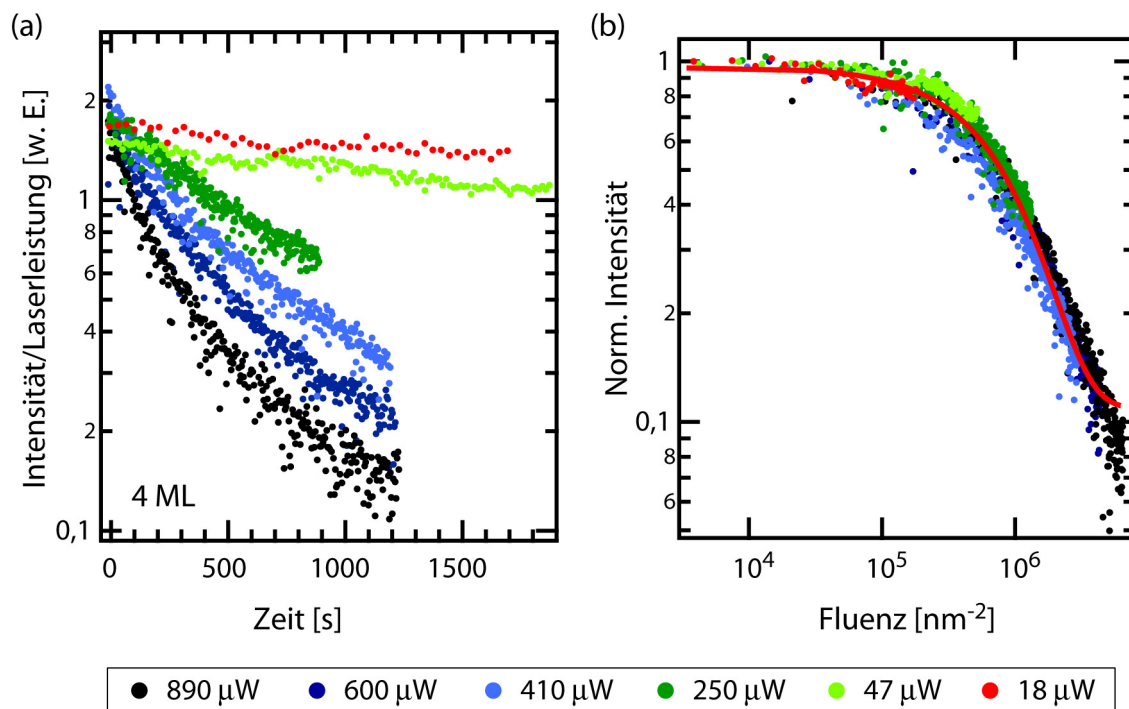


Abb. 6.6: (a) Zeitlicher Verlauf der auf die Laserleistung normierten PEEM-Intensität während der Bestrahlung mit UV-Laserlicht ($h\nu = 3,51$ eV) für verschiedene Laserintensitäten. (b) Doppeltlogarithmische Auftragung der Daten aus (a) als Funktion der Fluenz nach Normierung auf die jeweilige Anfangsintensität. Die rote Kurve repräsentiert eine an die Daten angepasste einfache Exponentialfunktion. Zur Angabe der Fluenz wurde die Größe der beleuchteten Fläche zu $0,3 \text{ mm}^2$ abgeschätzt.

nauigkeit identisch. Normiert man die verschiedenen Datensätze auf die jeweilige Anfangsintensität und trägt sie doppelt-logarithmisch gegen die Fluenz³, d.h. die Anzahl der eingefallenen Photonen pro Fläche auf, erhält man den in Abb. 6.6(b) dargestellten Verlauf. Alle bei unterschiedlichen Leistungen gemessenen Datenpunkte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit auf der gleichen Kurve (rot eingezeichnet), die sich durch folgende Exponentialfunktion beschreiben lässt:

$$I(\Phi) = I_0 \cdot e^{-\frac{\Phi}{F}} \quad . \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet I die PEEM-Intensität, Φ die Photonenfluenz⁴ und F die Fluenzkonstante, die ein Maß für die Effizienz des Signalabfalls darstellt. Demzufolge ist für den Abfall der Photoemissionsintensität bei UV-Exposition lediglich die Fluenz, d.h. die Anzahl und nicht die Rate der eingefallenen Photonen die entscheidende Größe. Einzelne Photonen und nicht Mehr-Photonen-Anregungen lösen Prozesse aus, die das Photoemissionssignal lokal verringern.

Bei genauem Vergleich der Datenpunkte und der Exponentialfunktion in Abb. 6.6(b) stellt man für hohe Fluenzen eine Abweichung fest. Nach Erweiterung des Modells durch Addition eines weiteren exponentiellen Zerfalls lassen sich die Messdaten besser beschreiben. Eine einfach-logarithmische Auftragung der Messdaten (schwarze Punkte) und die zugehörige einfach- und doppelt-exponentielle Anpassung (blaue bzw. rote Kurve) findet sich in Abb. 6.7. Dabei sind jeweils 10 benachbarte Datenpunkte durch ihren Mittelwert in dem entsprechenden Intervall repräsentiert. Die Fluenzkonstanten der doppelt-exponentiellen Funktion betragen $F_1 = 5,0 \cdot 10^6 \text{ nm}^{-2}$ und $F_2 = 9,1 \cdot 10^5 \text{ nm}^{-2}$. Das heißt für einen der beiden Prozesse ist etwa die fünffache Fluenz notwendig, um die gleiche Intensitätsabnahme zu bewirken.

Eine analoge Messung an einer 1 ML dicken 6T-Schicht auf Ag(001) ist ebenfalls in Abb. 6.7 gezeigt. Auf Grund der veränderten Austrittsarbeit wurde eine Photonenenergie von 3,84 eV gewählt. Die Messdaten lassen sich gut durch einen einfach-exponentiellen Zerfall mit einer Fluenzkonstanten von $F = 3,7 \cdot 10^5 \text{ nm}^{-2}$ beschreiben. Demzufolge können sowohl die Daten für eine 4 ML als auch für eine 1 ML dicke Schicht durch eine exponentielle Funktion mit etwa gleicher Fluenzkonstante angepasst werden. Dieser Zusammenhang legt den Schluss nahe, dass der Prozess, der zur Verringerung der Photoemissionsintensität führt, für eine 1 ML und eine 4 ML dicke Schicht identisch ist, jedoch bei dickeren Schichten eventuell ein zusätzlicher Prozess abläuft.

Ein direkter Vergleich der für 4 ML und 1 ML gemessenen Datensätze ausschließlich mittels PEEM ist nicht möglich. Dazu soll kurz an die in Abschnitt 4.3.1 eingeführte Problematik erinnert werden. Wie in Abb. 4.9(b) dargestellt, besitzt die PEEM-Intensität als Funktion der Photonenenergie nahe der Schwelle einen S-förmigen Verlauf. In einem einfachen Modell ist dabei die Steilheit der Kurve durch die Breite der gaussförmigen Photonenenergieverteilung bestimmt. Im Rahmen der Diskussion der Daten für BaTiO₃ aus Abb. 4.10 wurde deutlich, dass

³Im Folgenden wird als Einheit der Fluenz nm^{-2} gebraucht, da die Fläche eines einzelnen 6T-Moleküls etwa 1 nm^2 beträgt. Somit lassen sich die Fluenzangaben direkt auf die Anzahl der auf ein Molekül eingefallenen Photonen übertragen.

⁴Aus Konvention wird Φ in der folgenden Diskussion als Symbol für die Fluenz verwendet, obwohl es sonst die Austrittsarbeit kennzeichnet.

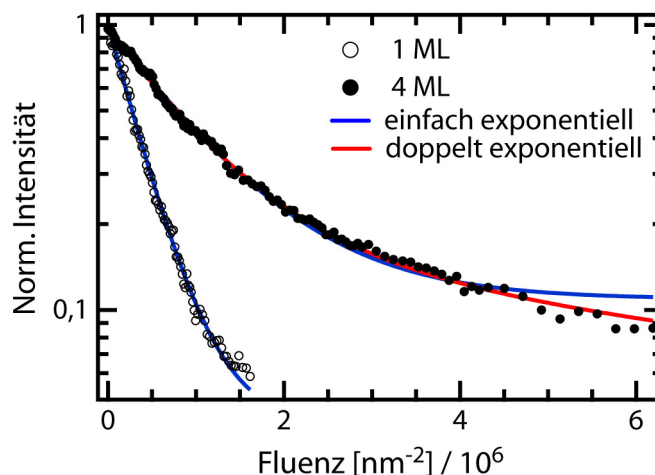


Abb. 6.7: Normierte Photoemissionsintensität als Funktion der Fluenz für 4 ML 6T (schwarze Punkte, $h\nu = 3,51$ eV) und für 1 ML 6T (schwarze Kreise, $h\nu = 3,84$ eV). Während sich der Datensatz für die 4 ML dicke Schicht besser durch eine doppelt-exponentielle Funktion beschreiben lässt, erfolgt die Signalabnahme der 1 ML dicken Schicht eher einfach exponentiell.

die S-Kurve signifikant verbreitert sein kann. Wie der Kurvenverlauf konkret für 6T/Ag(001) aussieht und ob er prinzipiell für verschieden dicke Schichten gleich ist, ist nicht bekannt. So kann nicht unmittelbar von der Intensitäts- auf die Größe der Austrittsarbeitsänderung geschlossen werden. Außerdem ist es auch möglich, dass sich die Photoemissionsintensität durch Veränderung der Übergangsmatrixelemente verringert, ohne dass die Austrittsarbeit ansteigt.

Der Einsatz anderer Methoden neben PEEM erlaubt eine weiterführende Charakterisierung der Probenoberfläche nach UV-Exposition. Für eine Aussage mittels UPS ist eine homogene Probenoberfläche notwendig, da ortsabhängige spektrale Beiträge nicht getrennt werden können. Hierfür wurde eine 1 ML dicke 6T-Schicht mit einem UV-Strahl ($h\nu = 3,77$ eV, $\Phi = 3,0 \cdot 10^6 \text{ nm}^{-2}$) mit einer für PEEM-Messungen typischen Spotgröße an verschiedenen, etwa gleichmäßig über die Probe verteilten Stellen beleuchtet. Anhand der in Abb. 6.6(b) gezeigten Daten ist in grober Näherung eine Abnahme des Photoemissionssignals um etwa eine Größenordnung zu erwarten. Das UPS-Spektrum des Valenzbandbereichs der entsprechend behandelten Schicht ist in Abb. 6.8 in Form der roten Kurve dem der ursprünglichen 6T-Monolage gegenüber gestellt (blaue Kurve). Als Referenz ist zusätzlich das UPS-Spektrum der reinen Ag(001)-Oberfläche gezeigt (schwarze Kurve). Die beiden Spektren der 6T-Monolage sind derart normiert, dass die beiden Charakteristika des 6T (A, B) jeweils die gleiche Intensität aufweisen. Dabei fällt auf, dass die Intensität dieser beiden 6T-Merkmale relativ zueinander unverändert ist. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass weiterhin Thiophenverbindungen vorliegen. Die normierten Kurven der 6T-Monolage stimmen auch gut im Bereich des sich ausbildenden σ -Bandes von 6T und des sp-Bandes von Silber überein. Jedoch weichen die Intensitäten im Bereich des d-Bandes des Substrats deutlich voneinander ab (Charakteristika C, D). Durch Addition der Spektren der sauberen Ag(001)-Oberfläche und der unveränderten 6T-Monolage bei entsprechender

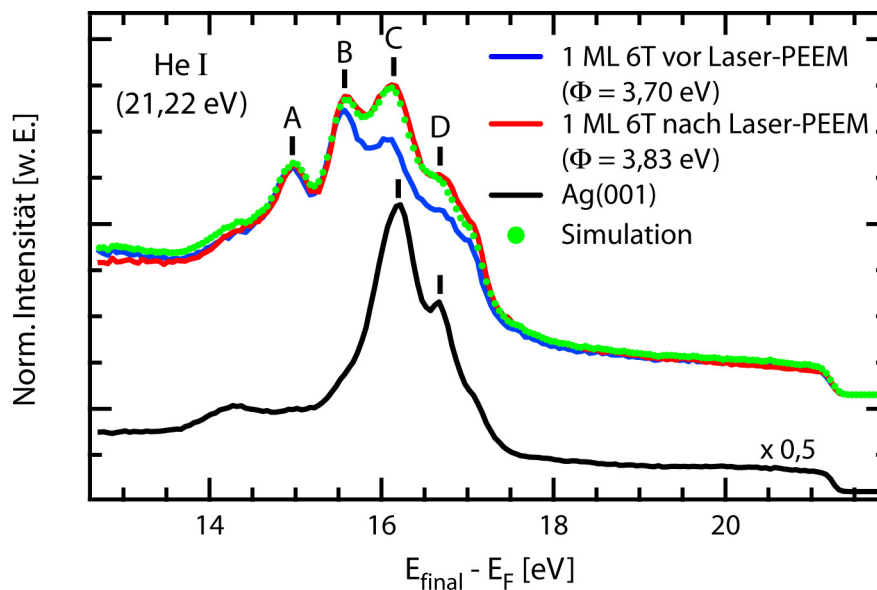


Abb. 6.8: Auf die Charakteristika A und B normierte UPS-Spektren einer Monolage 6T/Ag(001) vor und nach großflächiger UV-Exposition ($h\nu = 3,77$ eV, $\Phi = 3,0 \cdot 10^6$ nm⁻²). Als Referenz ist das Spektrum der sauberen Ag(001)-Oberfläche gezeigt. Durch Addition entsprechend gewichteter Spektren des sauberen Substrats und der unbehandelten 6T-Schicht erhält man die grüne, gepunktete Kurve, die den Datensatz nach UV-Exposition im gezeigten Energiebereich gut beschreibt.

Wichtung erhält man die grüne Kurve. Diese gibt den Verlauf des Spektrums der UV-exponierten 6T-Schicht gut wieder und macht deutlich, dass durch die Laserbeleuchtung lediglich das Silbersignal etwa um Faktor 2 erhöht wurde bei sonst unverändertem Spektrenverlauf. Desweiteren verschiebt sich auch die Austrittsarbeit der Probe um etwa 130 meV zu größeren Werten, d.h. in Richtung der Austrittsarbeit des sauberen Silbers bzw. dünnerer Schichten. Dies und der Anstieg der Silberbeiträge nach UV-Exposition deuten auf eine Umordnung der molekularen Strukturen eventuell einhergehend mit einer Desorption oder Entnetzung hin. Derartige Veränderungen der 6T-Schicht durch UV-Bestrahlung konnten im Rahmen der Bachelorarbeit von Blättermann ebenfalls beobachtet werden [196]. Sie führten im UPS zu den gleichen spektralen Veränderungen.

Die XPS-Spektren der gleichen 6T-Schicht zeigen nach UV-Exposition eine Verschiebung des C 1s- und S 2p_{3/2}-Peaks zu geringeren Bindungsenergien (um 0,5 bzw. 0,7 eV). Dies ist konsistent mit den Ergebnissen von Salaneck *et al.* nach Röntgenexposition von Thiophen auf Gold, wo eine Verschiebung von 0,7 bzw. 1,1 eV beobachtet und durch die Bildung von Polythiophen erklärt wird [180]. Eine Veränderung der Flächen des C 1s- und S 2p_{3/2}-Peaks vor und nach der UV-Exposition ist auf Grund der geringen Signalintensität nicht feststellbar. Die Obergrenze einer möglichen Flächenänderung kann im Rahmen der Messgenauigkeit zu ± 10 % abgeschätzt werden.

Einen Einblick in die Oberflächenmorphologie nach UV-Exposition erlaubt STM. Abbildung 6.9(a) zeigt 4 etwa horizontal verlaufende Stufenkanten. Aus Darstellungsgründen wurde die Farbverteilung der verschiedenen Terrassen vereinheit-

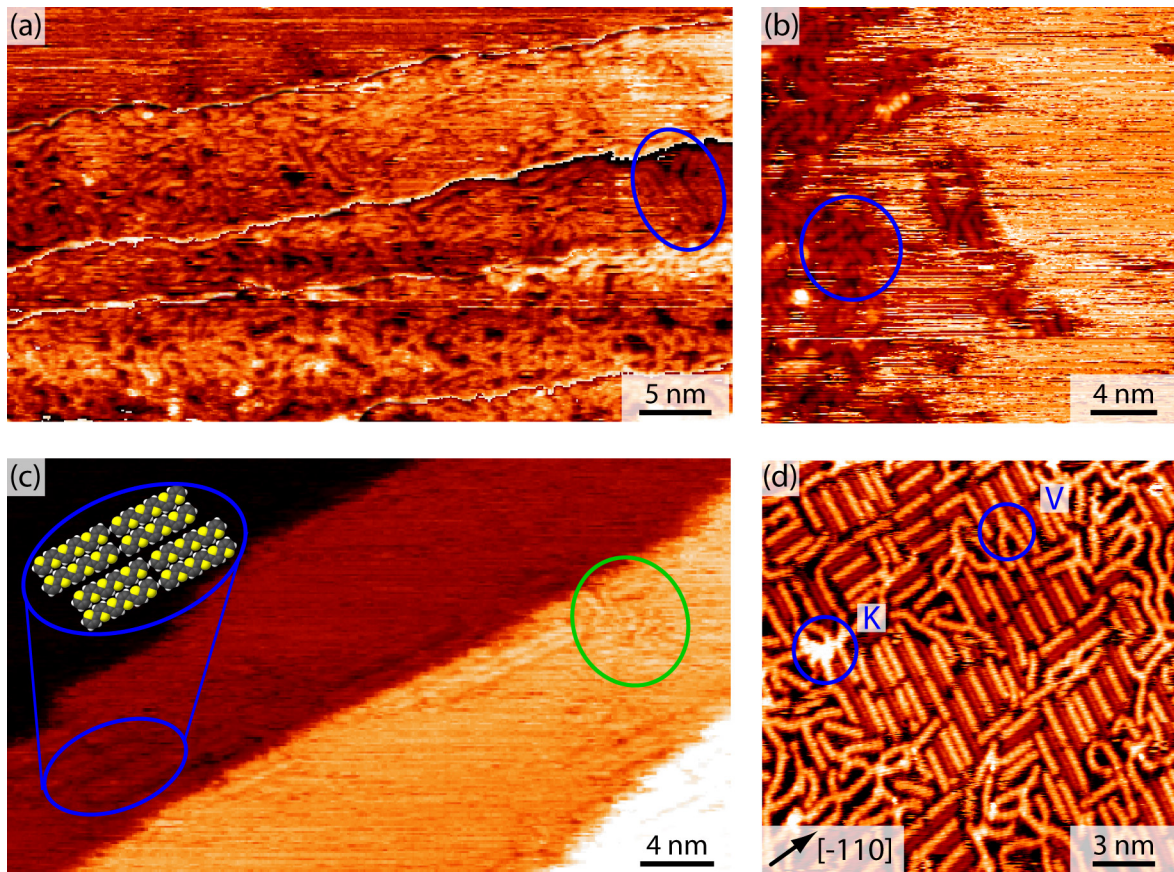


Abb. 6.9: (a)-(c) STM-Aufnahmen der 6T-Monolage auf Ag(001) nach großflächiger Bestrahlung mit UV-Laserlicht ($h\nu = 3,77 \text{ eV}$, $\Phi = 3,0 \cdot 10^6 \text{ nm}^{-2}$). (a): $(50 \times 30) \text{ nm}^2$, $U = -0,3 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$; (b): $(25 \times 25) \text{ nm}^2$, $U = -0,5 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$; (c) $(40 \times 25) \text{ nm}^2$, $U = -0,23 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$. (d) STM-Aufnahme einer 6T-Schicht auf unrekonstruierten Bereichen einer Au(001)-Oberfläche gemessen bei Raumtemperatur nach mehrstündigem Heizen auf 453 K ($(20 \times 20) \text{ nm}^2$, $U = -0,6 \text{ V}$, $I = 1,0 \text{ nA}$, aus [102]).

licht. Im Gegensatz zur unbehandelten 6T-Monolage sind keine geordneten Molekülstrukturen zu sehen. Stattdessen liegen die Moleküle vorrangig in isomerisierter Form ungeordnet vor. Desweiteren findet man Moleküle unterschiedlicher Länge. Die blaue Ellipse markiert einen Bereich mit gestreckten Molekülketten, die länger als ein 6T-Molekül sind. In Abb. 6.9(b) ist eine STM-Aufnahme gezeigt, in deren linker Hälfte ungeordnete Moleküle zu erkennen sind. Dabei werden auch stäbchenförmige Strukturen beobachtet, die deutlich kürzer als ein 6T-Molekül sind (blaue Markierung). In der rechten Bildhälfte dominiert schnelle Diffusion, die die Abbildung einzelner Moleküle verhindert. In Teilabb. (c) sind 4 Terrassen, die durch diagonal verlaufende Stufenkanten voneinander getrennt sind, abgebildet. Vereinzelt können nahe der Stufenkanten der beiden mittleren Terrassen 6T-Moleküle beobachtet werden, die in der Doppelpackstruktur angeordnet sind. Dies ist eine der von Duncker *et al.* beschriebenen Ordnungsformen der unbehandelten 6T-Monolage [97], die auch für diese Schicht vor der UV-Exposition beobachtet wurde. Die Anordnung der Moleküle in dem blau markierten Bereich ist vergrößert.

Bert als Modell in der linken oberen Ecke wiedergegeben. Vermutlich unterlag die abgebildete Probenstelle einer geringeren UV-Exposition, so dass einige Moleküle unverändert und andere bereits in isomerisierter Form (grüne Markierung) vorliegen. Zusammenfassend steht die mittels STM beobachtete verringerte Ordnung der 6T-Moleküle und auch die Verlängerung/Verkürzung der Moleküle, die eventuell mit einer Desorption organischen Materials einhergeht, im Einklang mit dem im UPS beobachteten Anstieg des Ag-Signals und der Erhöhung der Austrittsarbeit. Außerdem ist durch die Bildung längerer oder auch geringfügig kürzerer Oligothiophene keine signifikante Veränderung der 6T-Charakteristika im UPS-Spektrum zu erwarten entsprechend der systematischen Untersuchung von Fujimoto *et al.* [172].

Derartige Veränderung der molekularen Strukturen der ersten 6T-Monolage sind bisher nur nach thermischer Behandlung der Schichten bekannt [102,103]. Es kommt dabei ebenfalls zur Bildung längerer Oligothiophene, die mit steigender Temperatur zunehmend komplexere Netzwerke bilden. Exemplarisch zeigt Abb. 6.9(d) die STM-Aufnahme einer 6T-Schicht auf Au(001) bei Raumtemperatur, die vorher mehrere Stunden auf 453 K gehalten wurde (aus [102]). Man erkennt deutlich neben unveränderten 6T-Molekülen isomerisiertes 6T und längere Ketten. Diese weisen Verzweigungen (V) und Knoten (K) auf. Eine kurze Zusammenfassung der thermisch induzierten Veränderungen findet sich zu Beginn des nachfolgenden Abschnitts.

Für die nachfolgende Diskussion der Messergebnisse wird zunächst postuliert, dass sowohl für die thermisch als auch für die strahlungsinduzierte Polymerisation des 6T die Bildung von Radikalen notwendig ist. Diese Hypothese wird im nächsten Abschnitt näher begründet. Außerdem wird ein Modell für die ablaufende Reaktion vorgestellt.

Entsprechend dem in Abb. 6.6(b) gefundenen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Photoemissionsintensität und der Photonenfluenz, der unabhängig von der UV-Intensität ist, hängen die strahlungsinduzierten Veränderungen der 6T-Schicht direkt von der Anzahl der eingefallenen Photonen bzw. erzeugten Photoelektronen ab. Diese bewirken die Bildung von Radikalen, die dann wiederum eine Oligomerisation auslösen können. Die Oligomerisation ist ein statistischer Prozess, d.h. wenn ein einzelnes 6T-Molekül von einer bestimmten Anzahl Photonen getroffen wurde, findet mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit eine Veränderung statt. Bezeichnet N die Anzahl aller unveränderten 6T-Moleküle, so lässt sich der Prozess durch folgende Differentialgleichung beschreiben

$$\frac{dN}{d\Phi} = N \cdot \tau \quad .$$

Unter der Annahme, dass die Photoemissionsintensität direkt proportional zur Anzahl der unveränderten 6T-Moleküle in der obersten Lage der Schicht ist, erhält man Gleichung 6.1, wobei $\tau = \frac{1}{F}$.

Nach diesem einfachen Modell lässt sich unabhängig von der Schichtdicke der Intensitätsverlauf durch eine einfach exponentielle Funktion beschreiben. Entsprechend den experimentellen Daten aus Abb. 6.7 erfolgt der exponentielle Abfall für die 6T-Monolage deutlich steiler als für die 4 ML dicke Schicht. Dieser Unterschied kann in den Messparametern begründet liegen. Wie bereits dargelegt, wurden die

beiden Datensätze bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen, deren genaue Lage zur jeweiligen Photoemissionsschwelle nicht bekannt ist. Außerdem kann sich der Verlauf der Photoemissionsintensität in Abhängigkeit von der Photonenenergie für beide Schichten unterscheiden. Eine weitere Erklärung für den steileren Abfall des Signals der Monolage ist die stärkere Wechselwirkung der 6T-Moleküle mit dem Substrat. Durch die schwächere Bindung in den oberen Lagen dickerer Schichten werden eventuell konkurrierende Prozesse, wie beispielsweise Desorption oder auch die Abregung eines Radikals, relevant. So besitzt ein in der 4. Lage gebildetes Radikal alternative Reaktionskanäle, die den zusätzlichen exponentiellen Abfall in der Anpassung der experimentellen Daten erklären würden. Generell ist es plausibel von zwei (oder mehr) konkurrierenden Prozessen auszugehen. So beschreiben Whitten und Gomer für chemi- und physisorbiertes Benzen auf W(110) eine elektronenstimulierte Polymerisation und Desorption [197]. Außerdem gibt es Hinweise in der Literatur für Thiophen bzw. 3-Hexyl-Thiophen, dass die strahlungsinduzierte Oligomerisation hauptsächlich an der Grenzfläche zum Substrat stattfindet [182,183]. Für den Grenzfall, dass die Oligomerisation nur in der ersten Lage stattfindet, setzt sich das Photoemissionssignal aus der Überlagerung der Oligomerisation in der ersten Lage und der Desorption der oberen Lagen zusammen.

Das vorgestellte Modell beschreibt den Grundprozess der photoneninduzierten Oligomerisation und kann noch erweitert werden. Ein mögliches Szenario ist, dass stets zwei Radikale in räumlicher Nachbarschaft erzeugt werden müssen und diese eine gewisse Lebensdauer besitzen, innerhalb derer sie miteinander reagieren können. Ist die Lebensdauer sehr kurz, dann erhält man einen quadratischen Zusammenhang zwischen der Oligomerisationsrate und der Laserpulsenergie. Dies widerspricht den experimentellen Daten. Jedoch ist bei entsprechend langer Lebensdauer des Anregungszustands ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Auf Grundlage der vorliegenden PEEM-Daten kann nicht endgültig geklärt werden, wie komplex die durch UV-Exposition ausgelösten Prozesse sind. Dazu sind weiterführende systematische Messungen an verschiedenen dicken Schichten und bei verschiedenen Photonenenergien notwendig. Außerdem ist es essentiell den konkreten Verlauf der Photoemissionsintensität als Funktion der Photonenenergie nahe der Photoemissionsschwelle zu kennen.

6.3. Temperatur- und strahlungsinduzierte Reaktionen

Die thermische Stabilität von 6T-Schichten auf Ag(001) wurde von Duncker [103] und im Rahmen eigener Arbeiten auf Au(001) mit dem STM untersucht [102]. Die Ag(001)- und die unrekonstruierte Au(001)-Oberfläche sind strukturell nahezu identisch. Auf beiden Substraten bildet die Diagonalstruktur die dominierende 6T-Struktur der 1. ML bei Raumtemperatur [97,98]. Die inkommensurable Anordnung der 6T-Moleküle auf den rekonstruierten Au(001)-Bereichen ist der auf dem hexagonalen Au(111)-Substrat verwandt [96]. Im Folgenden wird zunächst auf Grund des ähnlichen Verhaltens 6T auf Ag(001) und auf unrekonstruiertem Au(001) diskutiert. Werden mehrere Lagen dicke Schichten auf eine Temperatur

von (395 ± 10) K geheizt, so kommt es zur Desorption oder Entnetzung des Materials oberhalb der Monolage [98]. Im Wesentlichen liegen die 6T-Moleküle weiterhin in der all-trans-Konformation vor und bilden geordnete Strukturen. Bei einer Temperatur von etwa 430 K bilden sich Ketten, die länger als das einzelne 6T-Molekül sind. Diese sind zumeist gewunden und weisen auch Verzweigungen auf. In-situ-STM-Messungen der Dynamik dieser Ketten bei erhöhten Temperaturen zeigen, dass sie sich als Einheit bewegen. Sie werden durch Verbindung einzelner 6T-Moleküle miteinander oder eventuell auch mit Teilstücken von Molekülen gebildet. Die Art dieser neu geknüpften Verbindungen ist jedoch ungeklärt. Mit steigender Temperatur werden die Ketten länger und es bilden sich mehr Verzweigungen aus. Es bildet sich ein Netzwerk aus Ketten, das zunehmend komplexer und somit auch immer unbeweglicher wird; selbst bei erhöhten Temperaturen. Dabei sind einige Knotenpunkte dieses Netzwerks ortsfest. Je höher die Schicht geheizt wird, umso geringer wird der Anteil einzelner 6T-Moleküle. Diese können oberhalb von etwa 470 K nicht mehr beobachtet werden. Auf den rekonstruierten Au(001)-Bereichen laufen ähnliche Prozesse ab, jedoch erst bei einer um etwa 120 K höheren Starttemperatur. Die generelle Besonderheit der beobachteten Netzwerkbildung ist, dass diese thermisch induziert auf den beiden untersuchten Substratoberflächen abläuft, ansonsten jedoch bei ähnlichen Temperaturen für 6T-Pulver nicht beobachtet wird. Beispielsweise wird das Material zur Sublimation aus der Knudsenzelle auf deutlich höhere Temperaturen erhitzt, ohne augenscheinliche Veränderungen zu zeigen. Dies legt den Schluss nahe, dass das metallische Substrat eine katalytische Wirkung besitzt.

In der Einleitung dieses Kapitels wurde aufgezeigt, dass auch durch Röntgenexposition von Thiophenfilmen die Bildung längerer Verbindungen ausgelöst wird. Entsprechend der Beobachtungen von Raza *et al.* und Hernandez *et al.* ist davon auszugehen, dass dabei das Substrat eine wesentliche Rolle spielt.

Auch für die 6T-Monolage auf Ag(001) bzw. Au(001) sind ähnliche Prozesse, die thermisch oder durch langsame Elektronen induziert werden, denkbar. Im Folgenden soll eine mögliche Reaktion diskutiert werden. Zunächst erscheint es wenig plausibel, dass eine Reaktion des 6T durch das Silber- bzw. Goldsubstrat katalysiert wird wegen des hohen Redoxpotentials dieser beiden Edelmetalle. In den vergangenen Jahren gab es jedoch zunehmend Arbeiten, in denen die hervorragenden katalytischen Eigenschaften von Nanopartikeln, beispielsweise aus Gold, gezeigt werden konnten (z.B. [198]). Ähnlich kann das entropisch bedingte freie Adatom-Gas auf der Silber- bzw. Goldoberfläche wirken. Es ist vorstellbar, dass diese frei beweglichen Metallatome an der Reaktion, die zur Verknüpfung von 6T-Molekülen führt, beteiligt sind.

Üblicherweise erfolgt die Synthese von Oligo- oder Polythiophen elektrochemisch oder chemisch. Ein wesentlicher Schritt bei der Elektropolymerisation von Heterozyklen, wie Thiophen, ist die Oxidation des Monomers zu einem Kationradikal, das dann weiter reagieren kann [199]. Auch bei einigen Formen der chemischen Polymerisation kommt es zur Bildung von Thiophenradikalen. Beispielsweise werden halogenierte Monomere unter der Wirkung eines entsprechenden Katalysators zu Radikalen umgewandelt [200]. Bei Beleuchtung von Lösungen aus Thiophenderivaten und geeigneten Elektronenakzeptoren beobachteten Fujitsuka *et al.* eine effektive Erzeugung von Kationradikalen der Monomere [201]. Diese entstanden

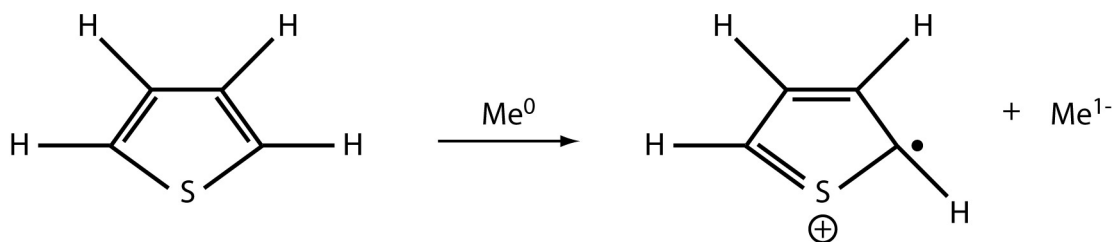


Abb. 6.10: Mögliche Reaktion zur Radikalbildung eines Thiophenringes unter katalytischer Wirkung eines Metallatoms/-clusters (Me).

durch Elektronentransfer der photoangeregten Thiophenverbindung zum Elektronenakzeptor. In einem anderen Ansatz von Yagci *et al.* wird eine Lösung aus Oniumsalzen und Thiophen beleuchtet [202,203]. Hier erfolgt der Elektronentransfer vom Thiophen im Grundzustand zu dem photoangeregten Katalysator. Die Bildung von Radikalkationen findet nicht nur in der Lösung statt, sondern auch auf metallischen Oberflächen. So beschreiben Lipton-Duffin *et al.* die durch ein Kupfersubstrat katalysierte Radikalbildung von Diiodobenzol [204]. Da sich Benzol und Thiophen in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, ist eine vergleichbare Reaktion auch für Thiophene zu erwarten. Abbildung 6.10 veranschaulicht eine mögliche Reaktion, die zur Radikalbildung des Sexithiophens auf dem Silber- bzw. Goldsubstrat führt. Auszugsweise ist ein endständiger Thiophenring des 6T-Moleküls gezeigt und das Radikal wird am C_α -Atom gebildet. Analoge Reaktionen sind auch an den C_β -Atomen möglich, jedoch mit geringerer Wahrscheinlichkeit, da im neutralen Molekül die Elektronendichte an den C_α -Atomen höher als an den C_β -Atomen ist. Unter der katalytischen Wirkung eines neutralen Metallatoms (Me^0) kommt es zur Bildung eines radikalischen Kations und eines einfach negativ geladenen Metallions/-clusters (Me^{1-}). Der Elektronentransfer in das Metall ist wenig wahrscheinlich für freie Silber- oder Goldatome. Da die Adatome jedoch in direktem Kontakt mit dem Volumenmaterial sind, kann das zusätzliche Elektron in das freie Elektronengas des Festkörpers aufgenommen werden. Generell kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Radikalanion durch Elektronentransfer aus dem Metall in das Molekül erzeugt wird. Da keine Angaben in der Literatur über die Polymerisation von Thiophenradikalanionen bekannt sind, findet diese Möglichkeit im Folgenden keine Berücksichtigung.

Über den genauen Ablauf der Polymerisation gibt es in der Literatur eine kontroverse Diskussion [200]. Generell wird davon ausgegangen, dass es zur Verknüpfung zweier Radikalkationen kommt. Es ist jedoch auch möglich, dass sich ein Radikal und ein neutrales Monomer bzw. Molekül verbinden. In Abb. 6.11 sind beide Möglichkeiten der radikalischen Verknüpfung zweier Thiophen(ketten) aufgezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome an den Ringen nicht mit eingezeichnet, abgesehen von denen, die an der Reaktion beteiligt sind. In der Darstellung erfolgt die Verbindung am C_α -Atom, was eine geradlinige Verlängerung bewirkt. Ebenso ist die analoge Reaktion am C_β -Atom möglich, wobei es sich dann auch um einen inneren Ring des 6T-Moleküls handeln kann und zur Ausbildung einer Verzweigung führt. Jedoch ist auch hier die Reaktion am C_α -Atom wahrscheinlicher, da dieses empfänglicher für den elektrophilen Angriff eines Ra-

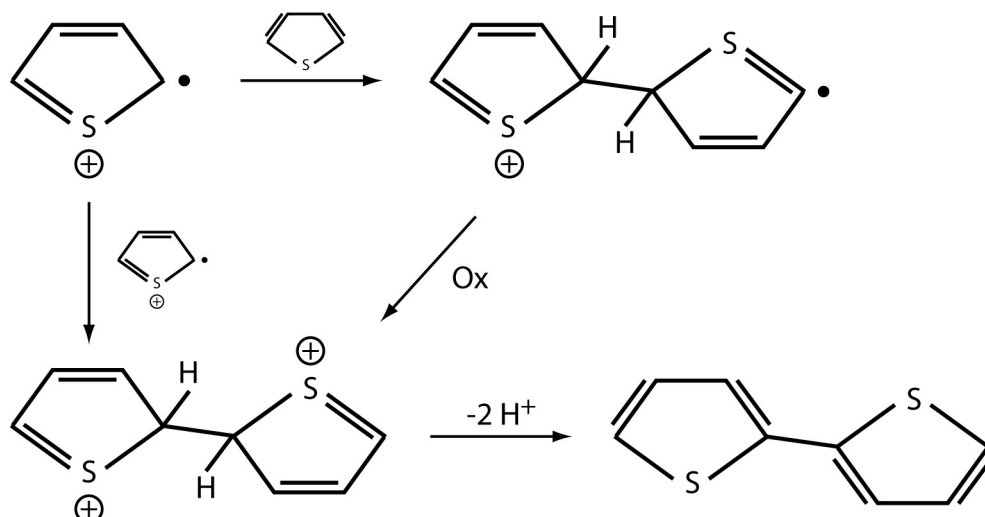


Abb. 6.11: Verbindung zweier Thiophenringe durch Reaktion eines Radikalkations mit einem neutralen Thiophenring oder einem weiteren Radikalkation in Anlehnung an die Reaktion bei der Elektropolymerisation von Heterozyklen (nach [199,200]). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind nur die H-Atome eingezeichnet, die unmittelbar für die Reaktion relevant sind.

dikals ist [205]. Die beiden gezeigten Reaktionspfade unterscheiden sich darin, ob die Oxidation vor oder nach der Ausbildung der Verbindung erfolgt. Es entsteht jeweils ein Dihydro-Dikation. Nach Abgabe von zwei Protonen und Rearomatisierung liegt die neue Thiophenverbindung vor.

Die vorgestellten Reaktionen auf der Metalloberfläche sind eine Möglichkeit, wie es thermisch induziert zur Bildung der beobachteten komplexen Netzwerke kommt. Zur Überprüfung des vorgeschlagenen Modells ist es notwendig Spektroskopie mit submolekularer Ortsauflösung an verschiedenen Stellen eines 6T-Moleküls und des Netzwerks durchzuführen. In der Arbeitsgruppe wird der Ansatz der Rastertunnelspektroskopie (STS⁵) verfolgt. Desweiteren ist es von großem Interesse, ob tatsächlich die katalytische Wirkung von einzelnen Gold- bzw. Silberatomen essentiell für den Ablauf der Reaktion ist. Wie bereits erläutert, wird durch Erhitzen von reinem 6T keine Bildung längerer Ketten beobachtet. Nach dem oben vorgeschlagenen Modell erwartet man, dass nach Zugabe metallischer Nanopartikel zu dem 6T-Pulver bei Erwärmen die gleiche Reaktion ablaufen kann. Eine Überprüfung dieser Vermutung steht noch aus.

Es ist im Einklang mit der Literatur davon auszugehen, dass die durch die UV-Strahlung erzeugten Photoelektronen wesentlich für die stattfindende Reaktion sind. Vermutlich ist dann die katalytische Wirkung des Substrats nicht so essentiell, da die Energie der Photoelektronen ausreicht, um direkt Radikale zu erzeugen, die dann, wie in Abb. 6.11 dargestellt, reagieren.

⁵Abk. des Engl.: *Scanning Tunneling Spectroscopy*

6.4. Zusammenfassung

Laser-PEEM-Messungen an wenige Lagen dicken 6T-Filmen auf Ag(001) zeigen eine homogene Bedeckung der Oberfläche. Bei Illumination mit UV-Laserlicht wird ein Abfall der Photoemissionsintensität beobachtet. Durch systematische PEEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Wesentlichen ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Intensität im PEEM und der Fluenz besteht. Demnach ist für die Intensitätsabnahme die Anzahl und nicht die Rate der eingefallenen Photonen pro Fläche die entscheidende Größe. Es existiert eine Schwellenphotonenenergie, oberhalb derer dieser Effekt beobachtet wird. Diese Schwelle liegt vermutlich in dem energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO oder LUMO und Fermi-Niveau des Substrats begründet. Die Ergebnisse der STM- und UPS-Untersuchungen an den lasermodifizierten Schichten erlauben den Schluss, dass es durch die UV-Exposition zur Desorption von Thiophenverbindungen und Verbindung von 6T-Molekülen kommt. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Polymerisation ist die Erzeugung von Radikalkationen durch die Photoelektronen. Die Radikale können dann miteinander oder mit einem neutralen Thiophenring reagieren, wodurch eine neue Thiophenverbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ausgebildet wird. Die gleiche Reaktion erklärt auch die thermisch induzierte Polymerisation von 6T auf Ag(001) und Au(001). Jedoch erfolgt hier die Radikalbildung durch die katalytische Wirkung des Substrats.

6.5. Ausblick

Für das Wachstum organischer Filme sind die morphologischen und elektronischen Eigenschaften der ersten Lage entscheidend. Deshalb lag der Schwerpunkt bisher, sowohl in dieser Arbeit als auch in der Fachgruppe allgemein, auf der Untersuchung ultradünner 6T-Filme. Dickere 6T-Schichten auf einem metallischen Substrat zeigen ein Stranski-Krastanov-Wachstum. Es konnte für 6T und auch das strukturell eng verwandte Sexiphenylen (6P) gezeigt werden, dass die Form und Größe der dabei gebildeten Inseln bzw. Kristallite von den Wachstumsbedingungen abhängen (z.B. Temperatur, Aufdampfgeschwindigkeit, Rauigkeit des Substrats) [178,189,206–209]. So sind 6P-Kristallite auf Cu(110)(2×1)-O umso länger, je höher die Substrattemperatur bei der Schichtpräparation ist [178]. Zur Abbildung dieser 3D-Strukturen mit Abmaßen im μm -Bereich ist PEEM gut geeignet, während STM nur einen sehr lokalen Einblick in die Struktur gibt und LEED hauptsächlich die molekulare Ordnung der Benetzungsschicht widerspiegelt. Außerdem werden STM-Messungen durch die geringe elektrische Leitfähigkeit der Kristallite erschwert. Ivanco *et al.* beobachten für das Wachstum von 6T auf einer wohl geordneten TiO₂(110)-Oberfläche die Ausbildung von Nadeln mit zwei klaren Vorzugsrichtungen [189]. Je höher die aufgedampfte 6T-Menge ist, umso regelmäßiger sind die Kristallite geformt. Aus Untersuchungen von Yanagi *et al.* ist bekannt, dass sich in 6P-Kristalliten auf KCl(001) die Moleküle mit ihren Achsen senkrecht zur Orientierung der kristallinen Nadel ausrichten [210]. Diese somit uniachsig ausgerichteten elektrischen Übergangsdipole bewirken eine Wellenleitung entlang der Nadelachse, wenn diese mit UV-Licht angeregt wird. Entsprechend erwartet man bei Anregung mit unterschiedlich polarisiertem Licht

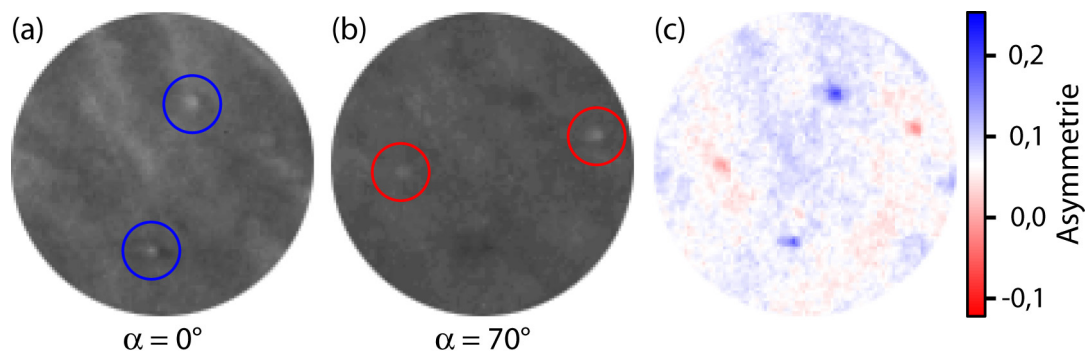


Abb. 6.12: Ausschnitt einer PEEM-Aufnahme von einer 5 ML dicken 6T-Schicht auf Ag(001) bei Beleuchtung mit (a) p-polarisiertem Licht und (b) um 70° gedrehter Polarisationsebene (FOV = $15 \mu\text{m}$, $h\nu = 5,43 \text{ eV}$, $P = 2,2 \mu\text{W}$). (c) Aus den in (a) und (b) gezeigten Messungen berechnete Asymmetrie.

verschiedene Photoemissionsintensitäten, die mit dem PEEM abgebildet werden können.

In einem ersten Experiment wurde eine 5 ML dicke 6T-Schicht auf Ag(001) bei einer Substrattemperatur von etwa 370 K gewachsen. Abbildung 6.12(a) zeigt einen Ausschnitt mit etwa $15 \mu\text{m}$ Durchmesser aus einer PEEM-Aufnahme der entsprechenden Schicht. Auf der im Wesentlichen homogenen Oberfläche sind kleine punktförmige Charakteristika mit einem Durchmesser von etwa 1 bis $1,5 \mu\text{m}$ zu sehen (blau markiert). Die Messung in Teilabb. (a) erfolgte mit p-polarisiertem Licht. Abbildung 6.12 zeigt eine PEEM-Aufnahme der gleichen Probenstelle bei um 70° gedrehter Polarisation des Laserlichts. Es werden zwei punktförmige Bereiche an anderer Stelle beobachtet, deren Photoemissionsintensität gegenüber der Umgebung erhöht ist. Die in Teilabb. (a) markierten Bereiche erscheinen nun dunkler. Diese Beobachtung wird deutlich bei Betrachtung der aus Teilabb. (a) und (b) berechneten Asymmetrie, die in Abb. 6.12(c) dargestellt ist. Die blau markierten Spots weisen eine positive Asymmetrie auf, d.h. die Photoemission bei Anregung mit p-polarisiertem Licht ist größer, und die rot markierten Spots zeigen eine negative Asymmetrie, d.h. die Photoemission bei Anregung mit p-polarisiertem Licht ist geringer. Vermutlich handelt es sich bei den beobachteten Strukturen um 6T-Kristallite. Die Abhängigkeit der Photoemissionsintensität von der Polarisation des anregenden Lichts deutet auf eine unterschiedliche Ausrichtung der 6T-Moleküle in den verschiedenen Kristalliten hin.

Zur systematischen Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit ist es hilfreich durch geeignete Wahl der Präparationsbedingungen größere Kristallite zu wachsen, da diese dem PEEM besser zugänglich sind. Außerdem erlaubt der komplementäre Einsatz eines Rasterkraftmikroskops die Struktur der Kristallite aufzuklären.

7 Zeitaufgelöste Mikroskopie an Ag(001)

Durch die Kombination des PEEM mit einem entsprechend gepulsten Lasersystem erhält man Zugang zur Elektronendynamik von Oberflächenprozessen im Femtosekundenbereich. Die zeitliche Auflösung des im Rahmen dieser Arbeit etablierten experimentellen Aufbaus wird anhand des ersten Bildpotentialzustands der Ag(001)-Oberfläche erstmals charakterisiert. Mit Hilfe eines Pump- und eines Abfragepulses, deren Autokorrelation eine Halbwertsbreite von 70 fs aufzeigt, wurde die Lebensdauer zu 40 fs bestimmt. Im Vergleich mit den winkel- und energieaufgelösten 2PPE-Messungen (AR¹-2PPE) mit einem hemisphärischen Analysator ist die scheinbare Lebensdauer im PEEM um 17 fs verkürzt. Eine Erklärung der gemessenen Zeitdifferenz wird unter Berücksichtigung der Unterschiede beider Experimente diskutiert. Während der Bildpotentialzustand für jeden Pump-Abfrage-Zeitversatz zu einer homogenen Intensitätsverteilung im PEEM führt, soll die räumliche Modulation bei Anregung von Plasmonen genutzt werden, um die Kombination aus Orts- und Zeitauflösung im PEEM zu demonstrieren. In einem kurzen Ausblick werden die Möglichkeiten zeitaufgelöster PEEM-Experimente an organischen Filmen vorgestellt.

7.1. Einleitung

Nachdem 1960 der erste funktionsfähige Laser durch Maiman vorgestellt wurde, nahm die gesamte Laserentwicklung einen rasanten Verlauf [211]. Zu Beginn der 1980er Jahre präsentierten Fork *et al.* den ersten gepulsten Laser mit Pulslängen unter 100 fs [212]. Durch stetige Verbesserungen und Neuentwicklungen in der Modenkopplung wurde in den folgenden Jahren die Pulserzeugung weiter optimiert und es gelang die Erzeugung immer kürzerer Pulse. Dieser technische Fortschritt erlaubte die Entwicklung völlig neuartiger experimenteller Methoden und so entwickelte sich parallel in den 80er Jahren die energieaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Diese Pump-Abfrage-Methode ermöglicht die Spektroskopie und die Untersuchung der Dynamik unbesetzter Zustände. Typische Vertreter derartiger Zustände sind die Bildpotentialzustände (IPS²) vor leitfähigen Oberflächen. Deren Existenz wurde 1978 theoretisch durch Echenique und Pendry vorhergesagt [213]. Die Untersuchung dieser Zustände mittels 2PPE gelang Giesen *et al.* erstmals 1985 [214], kurz nach dem experimentellen Nachweis durch inverse Photoemission [215,216]. In einer wegweisenden Arbeit von Höfer *et al.* sind die wesentlichen Aspekte zu 2PPE von IPS an Metalloberflächen

¹Abk. des Engl. *Angle-resolved*

²Abk. des Engl. *Image Potential State*

dargestellt [217]. Über weitere Details, insbesondere dem Einfluss von Adsorbatschichten, wird unter anderem in Ref. [218–220] ein Überblick gegeben.

Während 2PPE eine ortsintegrierende Methode ist, ermöglicht die Kombination des fs-Lasers mit dem PEEM die direkte Abbildung der fs-Dynamik an Oberflächen in zeitaufgelösten Pump-Abfrage-Experimenten im μm - bis nm-Bereich. In den ersten zeitaufgelösten Zwei-Photonen-PEEM-Experimenten (*tr*-PEEM) konnten Schmidt *et al.* die unterschiedlichen Lebensdauern heißer Elektronen einer heterogenen mikrostrukturierten Probe auf der fs-Zeitskala abbilden [12]. Durch einen alternativen experimentellen Aufbau mit einem phasen-aufgelösten Mach-Zehnder-Interferometer erreichten Kubo *et al.* eine Zeitauflösung im sub-Femtosekundenbereich [13]. Seitdem wurden weltweit etwa 5 weitere *tr*-PEEM-Experimente aufgebaut und damit erste Fragestellungen aus der Oberflächenphysik untersucht. Der Schwerpunkt lag bzw. liegt auf plasmonischen Anregungen direkt in oder in der Umgebung metallischer Nanostrukturen (u.a. [13–15,221,222]). Die auftretenden Feldüberhöhungen ermöglichen die direkte Abbildung der angeregten Plasmonen im PEEM. Durch Veränderung des zeitlichen Versatzes zwischen Pump- und Abfragepuls kann außerdem deren räumliche Ausbreitung verfolgt werden. Neben den Plasmonen wurde im *tr*-PEEM außerdem der Dichroismus magnetischer Strukturen von Nakagawa *et al.* untersucht [16].

Durch die Kombination gepulster Photoanregung im PEEM mit einem Flugzeitanalysator gelangen 2010 der Gruppe um Aeschlimann die ersten energieaufgelösten *tr*-PEEM-Messungen [17,18]. Diese Methode kombiniert auf neuartige Weise die Vorzüge von PEEM und 2PPE.

7.2. Erster Bildpotentialzustand von Ag(001)

Befindet sich ein Elektron vor einer metallischen Oberfläche im Abstand z so induziert dieses eine Polarisierung des Metalls. Diese kann durch eine entgegengesetzt geladene Bildladung im Abstand $-z$ beschrieben werden. Das erzeugte Dipolfeld wirkt anziehend auf das Elektron. Liegt nun eine Bandlücke der projizierten Bandstruktur um das Vakuumniveau vor, so kann das Elektron nicht vom Metall aufgenommen werden. Dies hat eine abstoßende Wirkung zur Folge. Das aus den attraktiven und repulsiven Einflüssen gebildete Potential führt zu quantisierten gebundenen Bildpotentialzuständen (IPS), deren Energien E_n Rydberg-artig gegen das Vakuumniveau konvergieren:

$$E_n = E_{vac} - \frac{0,85\text{eV}}{(n+a)^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Dabei ist n die Hauptquantenzahl und a der Quantendefekt, der den Einfluss der Bandstruktur an der Oberfläche berücksichtigt. Das Bildpotential bewirkt keine Veränderung der Elektronenbewegung parallel zu einer sauberen Oberfläche.

Bildpotentialzustände existieren an zahlreichen metallischen Einkristalloberflächen und sind unbesetzt. In Pump-Abfrage-Experimenten können sie zunächst populiert und dann in ihrer Dynamik untersucht werden. Aus energieaufgelösten 2PPE-Messungen ist bekannt, dass sich der 1. IPS der Ag(001)-Oberfläche etwa

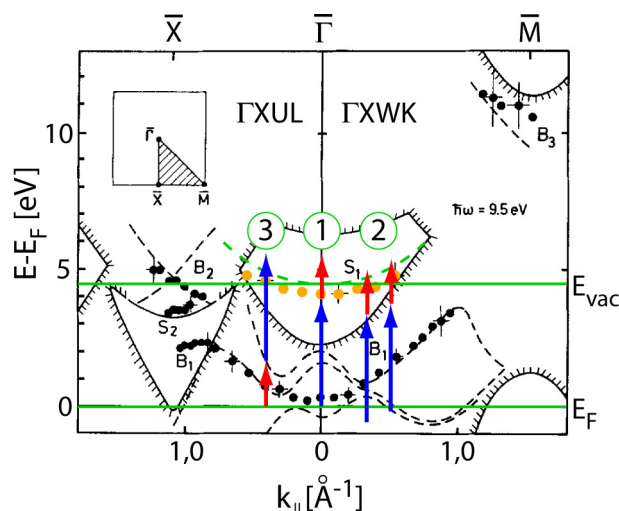


Abb. 7.1: Bandstruktur der Ag(001)-Oberfläche nach Altmann *et al.* [224]. Die Lage des 1. IPS ist durch orange Punkte veranschaulicht. Der Bereich der Volumenzustände ist schraffiert und die Bandlücke zwischen ca. 2,5 und 6,5 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist deutlich erkennbar. Mögliche Photoemissionspfade bei Anregung mit einem UV-Pumpstrahl mit 3,95 eV und einem IR-Abfragestrahl mit 1,65 eV sind durch maßstabsgetreue Pfeile gekennzeichnet: ① Populierung und Abfrage des 1. IPS direkt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt und ② Populierung und Abfrage von Volumenzuständen bei einem deutlich von Null verschiedenen k_{\parallel} . Desweiteren besteht auch die Möglichkeit, dass Elektronen durch den IR-Puls in unbesetzte Volumenzustände angeregt und mit dem UV-Puls abgefragt werden (Übergang ③).

($0,55 \pm 0,020$) eV unterhalb des Vakuumniveaus befindet³. Die Austrittsarbeit der Probe wurde mittels UPS zu ($4,42 \pm 0,15$) eV bestimmt. Demnach sind Photonenenergien von mindestens 3,9 eV notwendig, um den 1. IPS mit Elektronen vom Fermi-Niveau zu populieren. Weitere 0,6 eV sind anschließend mindestens nötig, um die Elektronen über das Vakuumniveau hinaus anzuregen. In dem Pump-Abfrage-PEEM-Experiment zur Untersuchung des 1. IPS von Ag(001) wurde die Photonenenergie des UV-Strahls auf 3,95 eV (mit $E_P = 2,6$ nJ, $\tau_P = 50$ fs⁴) eingestellt, um nur Elektronen in einem kleinen k_{\parallel} -Intervall um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt anzuregen. Der IR-Abfragepuls hatte eine Photonenenergie von 1,65 eV (mit $E_P = 233$ nJ, $\tau_P = 30$ fs). Die so definierten energetischen Einstellungen sind bezüglich der bei Ag(001) vorliegenden Bandstruktur an Hand von Abb. 7.1 veranschaulicht. Die Bandstruktur wurde aus Ref. [224] entnommen. Für die nachfolgende Diskussion sind vor allem die schraffiert dargestellten Volumenzustände und der 1. IPS von Interesse. Letzterer ist durch die um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt parabelförmig angeordneten orangen Punkte knapp unterhalb des Vakuumniveaus dargestellt. Die verwendeten Photonenenergien sind schematisch in Form von Pfeilen eingezeichnet (Übergang ①).

Abbildung 7.2(a) zeigt ein PEEM-Bild bei einer Pump-Abfrageverzögerung Δt von

³Schuppler *et al.* geben eine Bindungsenergie von ($0,532 \pm 0,015$) eV an [142], während Duncker *et al.* einen Wert von ($0,561 \pm 0,010$) eV bestimmten [223].

⁴Im Folgenden bezeichnet E_P die Pulsenergie und τ_P die Pulslänge (FWHM).

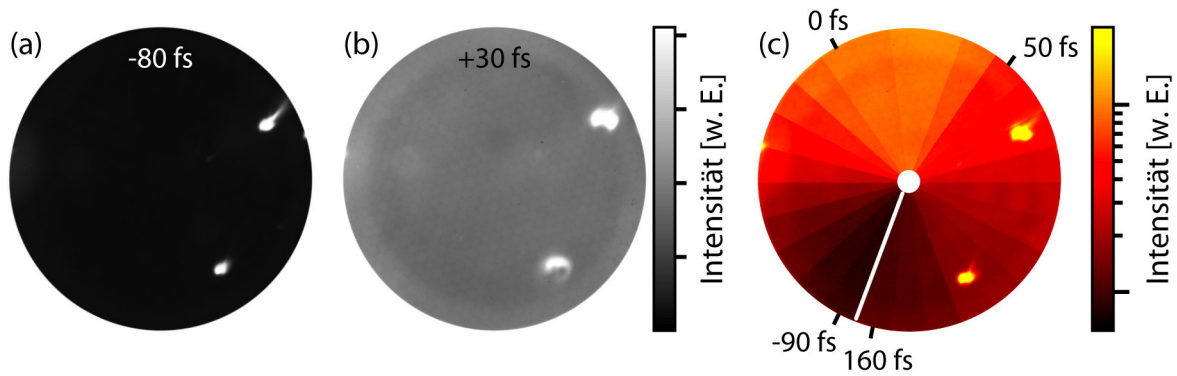


Abb. 7.2: *tr*-PEEM-Daten eines zweifarbigen Pump-Abfrage-Experiments an Ag(001) bei einem zeitlichen Versatz zwischen dem UV-Pump- und dem IR-Abfragepuls von (a) -80 fs und (b) +30 fs (FOV jeweils $150 \mu\text{m}$). (c) Logarithmische Darstellung von Segmenten von PEEM-Messungen an der gleichen Probenstelle bei unterschiedlichem zeitlichen Versatz ($\Delta t \in [-90, +160]$ fs). Benachbarte Segmente weisen einen Unterschied von 10 fs im Pump-Abfrage-Versatz auf.

-80 fs, d.h. der IR- trifft vor dem UV-Puls ein. Die am rechten Bildrand befindlichen hellen Bereiche, die sog. *hotspots*, zeigen auf Grund der hohen Photoemission deutliche Feldverzerrungen. In Teilabb. (b) ist $\Delta t = +30$ fs, d.h. der IR-Puls trifft leicht verzögert nach dem UV-Puls ein. Die Photoemissionsintensität ist im Vergleich zu Teilabb. (a) signifikant erhöht. In beiden Messungen ist die Photoemissionsintensität etwa homogen über das Bild verteilt. Es sind keine ortsabhängigen Strukturen zu erkennen. Dies ist konsistent mit den Erwartungen für den Bildpotentialzustand einer reinen Oberfläche. Kontraste im PEEM-Bild sind zu erwarten, wenn lokal die Lebensdauer des Zustands variiert, beispielsweise durch die Existenz von Adsorbatinseln. Die Homogenität des Signals im gesamten Bild erlaubt den direkten Vergleich von Segmenten verschiedener PEEM-Messungen. In Abb. 7.2(c) sind Segmente, die bei unterschiedlichem Δt gemessen wurden, zusammengefügt. Es wird ein Zeitversatz von -90 fs bis +160 fs abgedeckt, wobei der Unterschied zwischen benachbarten Segmenten 10 fs beträgt. Das Segment höchster Intensität befindet sich bei der 0° -Position des Kreises. Die Farbgebung orientiert sich an der logarithmischen Skala rechts im Bild. Von $\Delta t = -90$ fs beginnend ist eine kontinuierliche Zunahme der Photoemissionsintensität zu erkennen bis bei etwa $\Delta t = +30$ fs das Maximum erreicht ist. Bei weiterer Erhöhung des zeitlichen Versatzes verringert sich die Intensität, jedoch in geringerem Maße als beim Anstieg zuvor. Dies wird besonders für Δt oberhalb +90 fs deutlich. Der Vergleich der Intensitäten von Segmenten, die vom Betrage her gleich weit vom Segment maximaler Intensität entfernt sind, macht deutlich, dass die Abnahme der Intensität nicht symmetrisch erfolgt.

Zur detaillierten Analyse ist die hintergrundkorrigierte PEEM-Intensität der defektfreien Bereiche in Abb. 7.3 als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen UV- und IR-Strahl logarithmisch aufgetragen (rote Dreiecke). Für negativen Zeitversatz ist zunächst ein steiles Anwachsen der Intensität über knapp zwei Größenordnungen zu beobachten. Die Kurve erreicht ihr Maximum bei etwa +25 fs und fällt

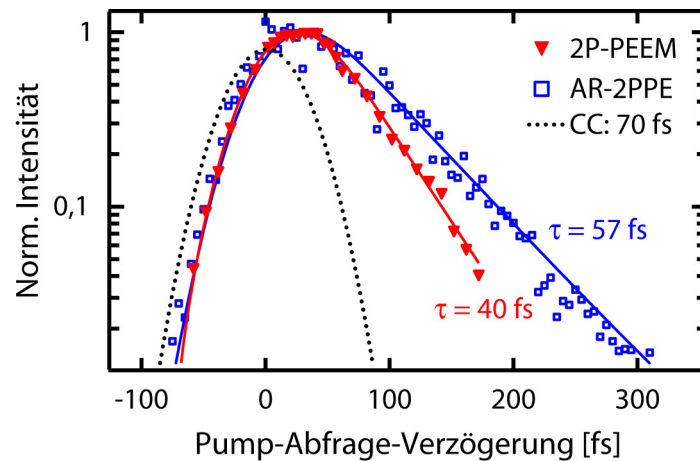


Abb. 7.3: Logarithmische Auftragung der Intensität der hintergrundkorrigierten PEEM-Bilder als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen Pump- und Abfragestrahl (rote Dreiecke). Die blauen Vierecke zeigen die Intensität des 1. IPS aus einer parallel geführten AR-2PPE-Messung nahe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes. Beide Datensätze lassen sich jeweils durch die Faltung einer Gaussfunktion mit einem exponentiellen Abfall gut beschreiben (durchgezogene rote bzw. blaue Kurve). Die aus der Anpassung extrahierte Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation (schwarz punktierte Kurve CC) beträgt 70 fs.

dann deutlich langsamer wieder ab. Die Position des Kurvenmaximums bei $\Delta t \neq 0$ und die asymmetrische Form der Kurve resultieren aus der endlichen Lebensdauer des 1. IPS. Die Beobachtung, dass sowohl das Maximum als auch der langsamere Abfall auf der Seite positiven Zeitversatzes auftritt, bestätigt die aus den 2PPE-Experimenten abgeleitete Annahme, dass der Zwischenzustand durch den UV-Strahl populiert und den IR-Strahl abgefragt wird. Aus dem exponentiellen Abfall der Intensität für $\Delta t > +50$ fs, d.h. dem linearen Anstieg bei der gewählten logarithmischen Auftragung, kann die entsprechende Lebensdauer τ extrahiert werden. Dazu muss berücksichtigt werden, dass beide Laserpulse nicht ideal kurz sind, sondern eine endliche Pulslänge besitzen. Dem wird bei der Anpassung der Daten Rechnung getragen, in dem ein exponentieller Abfalls mit einer Gausskurve, die ganz allgemein die Experimentalfunktion beschreibt, gefaltet wird. Die resultierende Kurve ist rot in Abb. 7.3 dargestellt und beschreibt die Messdaten gut. Die Halbwertsbreite der Gaussfunktion beträgt 70 fs. Dieser Wert entspricht der auf dem optischen Tisch außerhalb der Kammer gemessenen Kreuzkorrelation (CC) beider Strahlen. Das heißt, es erfolgt keine zusätzliche Verbreiterung der experimentellen Funktion im PEEM. Dies ist konsistent mit der in Abschnitt 4.3.1 in Zusammenhang mit Abb. 4.10 beschriebenen Breite der Photoemissionsschwelle von Ag(001). Die Kreuzkorrelation ist ebenfalls in Abb. 7.3 durch die punktierte schwarze Kurve veranschaulicht. Sie beschreibt gut die gemessene Intensität für negativen Zeitversatz. Die aus der Fitkurve ermittelte Lebensdauer des 1. IPS beträgt (40 ± 10) fs.

7.3. Vergleich mit winkelaufgelöster 2PPE

Die Photoemissionsintensität der Ag(001)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz wurde auch mittels AR-2PPE in einer weiteren UHV-Kammer durch Duncker *et al.* gemessen [223]. Die Energie- und Impulsdetektion der Elektronen erfolgte mit einem Elektronenenergieanalysator mit 2D-Detektor (Phoibos 150, SPECS GmbH). Prinzipiell kam das gleiche Lasersetup zum Einsatz. Details dieses Experimentes sind von Duncker bzw. Kiel beschrieben [103,104]. Der energieaufgelöste, in Normalenrichtung gemessene Datensatz ist zusätzlich in Abb. 7.3 durch die offenen blauen Vierecke veranschaulicht. Die mittels AR-2PPE und *tr*-PEEM gemessenen Kurvenverläufe sind für negativen Zeitversatz sehr ähnlich. Der exponentielle Abfall erfolgt jedoch im 2PPE-Experiment deutlich langsamer. Die Anpassung der Messdaten (blaue Kurve) mit der Faltung aus Gausskurve und exponentiellem Zerfall liefert erneut eine Kreuzkorrelation von etwa 70 fs. Die Lebensdauer beträgt (57 ± 10) fs und stimmt gut mit den von Shumay *et al.* ebenfalls mittels 2PPE bestimmten Wert überein [225].

Im Folgenden sollen die Unterschiede zwischen beiden Experimenten beleuchtet werden. Im Gegensatz zur AR-2PPE werden im PEEM alle Photoelektronen unabhängig von ihrer kinetischen Energie detektiert. Desweiteren können auch Elektronen, die unter großem Winkel, d.h. großem k_{\parallel} , die Probe verlassen, wegen der hohen Extraktorspannung in das PEEM gelangen und zum Messsignal beitragen. Dies ist schematisch in Abb. 7.4 dargestellt. Der Elektronenanalysator im 2PPE-Experiment kann auch in einem PEEM-ähnlichen Messmodus betrieben werden. Dazu wird eine vergleichsweise große Spannung (10 bis 50 V) angelegt, um in der winkeldispersiven Achse Elektronen mit einem größeren k_{\parallel} zu erfassen. Durch die Wahl des größtmöglichen Analysatoreintrittsspalts kann die Winkelselektion der energieaufgelösten Achse verringert werden. Dieser Betriebsmodus bietet die Möglichkeit die PEEM-Daten energieaufgelöst zu verstehen. Ein derartiges Experiment wurde bei identischen Laserparametern und einer Spannung zwischen Probe und Analysator von -28 V durchgeführt. Abbildung 7.5 zeigt das zugehörige winkelaufgelöste Photoelektronenspektrum bei einem zeitlichen Pump-Abfrage-Versatz von -350 fs (Teilabb. (a)) bzw. von +20 fs (Teilabb. (b)). Der Detektionswinkel beträgt zwischen 0 und + 10°, wobei 0° senkrechter Emission entspricht.

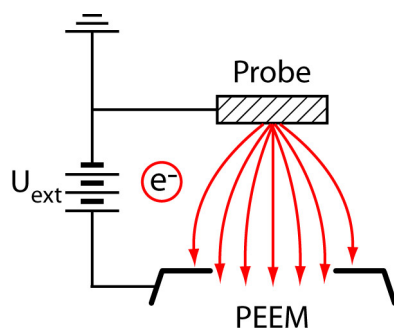


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der Elektronenbahnen zwischen Probe und Extraktor im PEEM. Auf Grund der hohen positiven Extraktorspannung gelangen auch mit großem k_{\parallel} emittierte Elektronen in das PEEM.

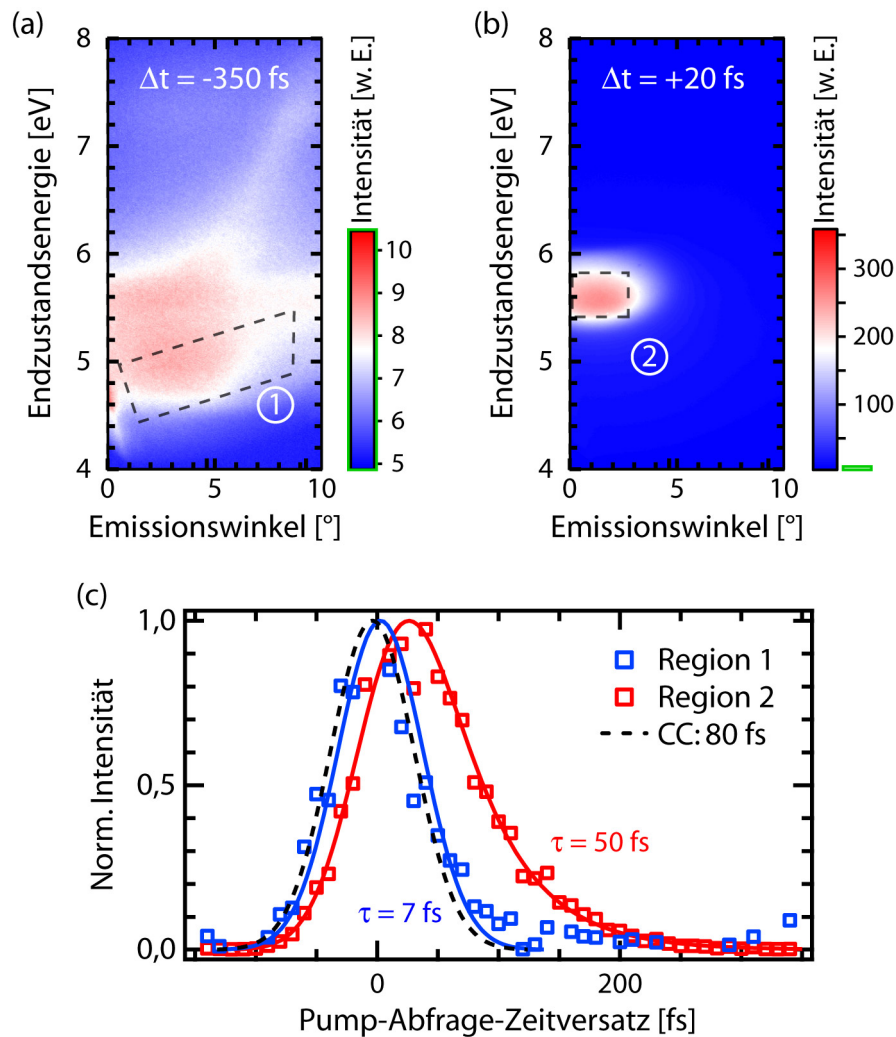


Abb. 7.5: (a), (b) AR-2PPE-Spektren bei $h\nu_1 = 3,95$ eV und $h\nu_2 = 1,65$ eV gemessen in einem PEEM-ähnlichen Messmodus (maximaler Analysatoreintrittsspalt, Probe um -28 V gegenüber Analysator vorgespannt). Man beachte die deutlich unterschiedlichen Intensitäten in beiden Darstellungen. Der gesamte dynamische Bereich aus (a) ist schematisch durch den grünen Balken rechts neben der Farbskala von (b) veranschaulicht. (c) Normierte Intensität der in (a) und (b) markierten Bereiche als Funktion des zeitlichen Versatzes von Pump- und Abfragestrahl. Den angepassten Kurven liegt eine Halbwertsbreite der Kreuzkorrelation (CC) von 80 fs zu Grunde.

Den beobachteten Zuständen können unterschiedliche Anregungsarten zu Grunde liegen. Sie können entweder durch zwei UV-Pulse oder einen UV- und einen IR-Puls angeregt sein. Bei großem zeitlichen Abstand zwischen dem UV- und dem IR-Puls können nur sehr langlebige Zustände abgebildet werden und es ist ein Unterschied für negatives und positives Δt zu erwarten. Da sich die in Abb. 7.5(a) bei $\Delta t = -350$ fs beobachteten Zustände nicht von denen bei $+350$ fs (nicht gezeigt) unterscheiden, sind diese ausschließlich durch zwei UV-Pulse angeregt. Es handelt sich hierbei um Volumenzustände, die bis etwa 2 eV über das Fermi-Niveau reichen. Bei geringerem zeitlichen Versatz zwischen UV- und IR-Puls bildet sich der in Abb. 7.5(b) beobachtete Zustand bei ca. 5,6 eV heraus. Dieser hat im zeit-

lichen Überlapp eine etwa 30fach höhere Intensität. Auf Grund des verwendeten Farbcodes sind die anderen Zustände nicht mehr zu erkennen. Der in Teilabb. (a) abgedeckte Intensitätsbereich beträgt nur knapp 2 % des in Teilabb. (b) gezeigten. Die jeweils grün gerahmten Bereiche der Farbskala sind identisch. Bei dem in Teilabb. (b) beobachteten Zustand handelt es sich um den 1. IPS. Dieser erscheint in der $E-k_{\parallel}$ -Auftragung sehr lokalisiert, da, entsprechend obiger Überlegung, die UV-Photonenenergie so gewählt wurde, dass der Zustand nur nahe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes populiert wurde. Trägt man die Intensität des 1. IPS (schwarz umrandeter Bereich) als Funktion des Pump-Abfrage-Zeitversatzes auf, erhält man die in Abb. 7.5(c) dargestellten roten Datenpunkte. Die rote Kurve repräsentiert die zugehörige Fitfunktion bei einer Gaussbreite von 80 fs (FWHM). Die Messdaten werden gut durch eine Lebensdauer des untersuchten Zustands von (50 ± 10) fs beschrieben. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Genauigkeit mit der erwarteten Lebensdauer des 1. IPS auf Ag(001) überein. Im Folgenden werden nun drei mögliche Erklärungen für die verkürzte Lebensdauer im *tr*-PEEM-Experiment vorgestellt. Dabei zielen die ersten beiden Modelle auf die Unterschiede in den Messmethoden PEEM und AR-2PPE ab, während das dritte den Einfluss der Probeneigenschaften diskutiert.

1. Der typische Zerfallskanal für Elektronen im 1. IPS mit kleinem k_{\parallel} ist die Anregung von Elektron-Loch-Paaren nahe der Oberfläche. Neben diesen Interband-zu-Volumen-Übergängen spielen für Elektronen in einem IPS höherer Quantenzahl und/oder großem k_{\parallel} auch die resonante Interbandstreuung [226] und die Intraband-Streuung eine wesentliche Rolle [227]. Beide Konzepte wurden von Berthold *et al.* erstmals im Rahmen der IPS der Cu(001)-Oberfläche diskutiert. Bei der resonanten Interbandstreuung relaxiert ein Elektron quasi-elastisch von einem Zustand höherer in einen Zustand niedrigerer Quantenzahl, d.h. es kommt fast nur zur Änderung des Parallelimpulses. Diese Übergänge sind bei dem hier diskutierten Experiment nicht von Interesse, da die UV-Photonenenergie gezielt so gewählt wurde, dass nur der 1. IPS populiert wird. Selbst unter Berücksichtigung der Gauss-Breite des UV-Pulses von etwa 70 meV ist die Anregung des 2. IPS, dessen Bindungsenergie um (374 ± 6) meV geringer ist als die des 1. IPS, nicht möglich [103,225]. Bei der Intrabandstreuung verbleibt das Elektron in dem Bildpotentialzustand mit Quantenzahl n , relaxiert jedoch in einen Zustand mit kleinerem Parallelimpuls. Auch wenn im Experiment versucht wurde durch die Wahl der UV-Photonenenergie den angeregten k_{\parallel} -Bereich klein zu halten, so ist dieser Zerfallskanal durchaus relevant. Duncker *et al.* konnten für Ag(001) analog zu den Beobachtungen von Berthold *et al.* an Cu(001) zeigen, dass die Zerfallsrate etwa linear mit der Energie E_{\parallel} über dem Bandboden zunimmt [223,227]. Generell gilt unabhängig vom jeweiligen Streuprozess, dass die Zerfallsrate umso größer ist, je größer der Überlapp der Wellenfunktionen der beteiligten Zustände ist. Für die Interband-zu-Volumen-Streuung ist der Überlapp mit steigendem k_{\parallel} vergrößert, da dann die projizierte Bandlücke kleiner wird. Auch die Intrabandstreuung wird mit wachsendem k_{\parallel} effizienter, da dann mehr Endzustände mit kleinerem k_{\parallel} zur Verfügung stehen. Im Folgenden wird abgeschätzt, dass bei

der Photonenenergie von 3,95 eV unter Berücksichtigung der Gauss'schen Verbreiterung Zustände in einem k_{\parallel} -Intervall von -0,1 bis +0,1 \AA^{-1} bzw. einem E_{\parallel} -Intervall von ± 38 meV um den $k_{\parallel} = 0$ -Punkt angeregt werden. Der von Duncker *et al.* ermittelte Zusammenhang zwischen E_{\parallel} und der Zerfallsrate ermöglicht eine Mittelung über den benannten E_{\parallel} -Bereich im PEEM-Experiment [223]. Daraus lässt sich eine effektiv gemessene Lebensdauer zwischen 50 und 57 fs im PEEM abschätzen.

Demnach sind Streuprozesse ein möglicher Einfluss auf die beobachtete Lebensdauer im PEEM, erklären jedoch noch nicht die deutliche Absenkung auf etwa 40 fs.

2. Die tatsächliche Lebensdauer des 1. IPS ist nicht signifikant verringert. Der gemessene Unterschied im Vergleich zu 2PPE ist darauf zurückzuführen, dass auch kurzlebige Zustände angeregt werden, die ebenfalls zum Messsignal im PEEM beitragen. Das können beispielsweise Volumenzustände bei $k_{\parallel} \neq 0$ sein. In Abb. 7.1 sind bei maßstabsgetreuem Einzeichnen der Photonenenergien mögliche Übergänge dargestellt. Dabei werden Elektronen unterhalb des Fermi-Niveaus durch den UV-Puls in unbesetzte Volumenzustände angeregt (Übergang ②). Diese Zwischenzustände werden nach Absorption des IR-Pulses über das Vakuumniveau gehoben. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die energetische Lage des Vakuumniveaus von k_{\parallel} abhängt und einen parabelförmigen Verlauf besitzt. Dieser ist durch die grüne, gestrichelte Parabel angedeutet, die ihr Minimum am $\bar{\Gamma}$ -Punkt annimmt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass kurzlebige Volumenzustände mit Hilfe des IR-Pulses populiert und dem UV-Puls abgefragt werden (Übergang ③ in Abb. 7.1). Diese Übergänge sind dann durch eine Lebensdauer bei negativem Zeitversatz gekennzeichnet. Dies führt zu einer Verschiebung des Maximums der Kreuzkorrelationskurve zu kleineren Zeiten und bewirkt somit eine Verkürzung der effektiven Lebensdauer. Um herauszufinden, ob derartige kurzlebige Zustände im *tr*-PEEM-Experiment angeregt wurden und wie groß deren Lebensdauer ist, wurde über die Intensität aller Beiträge im AR-2PPE in Abb. 7.5(a), die energetisch tiefer als der 1. IPS liegen, gemittelt. Die Intensität des entsprechend markierten Bereiches ist als Funktion des zeitlichen Versatzes zwischen UV- und IR-Puls in Abb. 7.5(c) an Hand der blauen Datenpunkte gezeigt. Man erkennt auch hier, dass die Zwischenzustände durch den UV-Puls populiert werden und eine von Null verschiedene Lebensdauer besitzen. Die Anpassung der Daten durch die blaue Fitkurve ergibt unter Annahme einer Kreuzkorrelation von 80 fs (FWHM) und der zeitlichen Position des Maximums von -4 fs, entsprechend dem Resultat des 1. IPS, eine Lebensdauer von (7 ± 5) fs.

Demzufolge kann davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Lebensdauer des 1. IPS bei der *tr*-PEEM-Messung nicht signifikant verringert ist. Die im *tr*-PEEM gemessene Lebensdauer stellt ein effektive Lebensdauer aller angeregten Zustände dar. Im Gegensatz zu den AR-2PPE-Messungen tragen im *tr*-PEEM neben dem 1. IPS auch kurzlebige Volumenzustände zum Messsignal bei.

3. Die Lebensdauer der IPS wird weiter deutlich verkürzt, wenn neben den in 1. diskutierten Zerfallskanälen weitere hinzukommen. Dies ist beispielsweise

se durch Defekte der Oberfläche der Fall. Schuppler *et al.* zeigten erstmals für die IPS von Ag(001), dass nach ungeordneter Adsorption von Sauerstoff die Lebensdauer der IPS deutlich verkürzt wird durch Streuung an den Adatomzuständen [142]. Eine umfassendere Analyse von Reuß *et al.* für die IPS von Cu(001) belegt, dass bereits die Adsorption von 0,07 ML CO die Lebensdauer des 1. IPS von 40 auf etwa 31 fs reduziert [228]. Der Grund hierfür sind unbesetzte CO-induzierte Zustände, die zusätzliche Zerfallskanäle eröffnen. Die Änderung ist drastisch, ohne dass eine derart geringe Bedeckung notwendigerweise mit XPS, UPS oder LEED festzustellen wäre. In einem weiteren Experiment konnten Weinelt *et al.* zeigen, dass die Adsorption von Cu-Atomen auf Cu(001) bei tiefen Temperaturen und einer Bedeckung von unter 0,05 ML ebenfalls eine deutliche Abnahme der Lebensdauer des 1. IPS zur Folge hat [229]. Dieser Zerfallskanal ist sogar noch effizienter und die Zerfallsrate ist um etwa eine Größenordnung gegenüber der von CO/Cu(001) erhöht. Als weitere Ursache für die Verkürzung der Lebensdauer von IPS wurden von Roth *et al.* die Stufenkanten an einer Cu(119)-Oberfläche identifiziert.

Demzufolge ist eine mögliche Erklärung für die beobachtete verkürzte Lebensdauer des 1. IPS von Ag(001) im PEEM, dass Defekte der Oberfläche zusätzliche Zerfallskanäle eröffnen. Vermutlich handelt es sich dabei nicht um Restgasatome, da die Oberfläche unmittelbar vor der *tr*-PEEM-Messung gereinigt wurde. Jedoch kann es sich beispielsweise um geringe Rückstände des Poliermittels handeln. Dieses ließe sich nicht durch die angewendete Präparation entfernen. Desweiteren erkennt man auch eine mechanische Aufräuhung der Oberfläche auf der μm -Skala in den PEEM-Aufnahmen (z.B. in Abb. 6.2(a)). Möglicherweise wirken sich diese wie eine hohe Dichte von Stufenkanten auf den Zerfall des 1. IPS aus.

Lediglich an Hand der *tr*-PEEM-Daten lässt sich nicht abschließend klären, worauf die um 17 fs verkürzte Lebensdauer zurückzuführen ist. Es ist davon auszugehen, dass möglicherweise alle drei vorgeschlagenen Modelle in Betracht gezogen werden müssen.

Das wesentliche Resultat dieses Experimentes ist jedoch, dass das vorgestellte PEEM-Setup in der Lage ist, dynamische Prozesse mit fs-Auflösung zu untersuchen. Gleichzeitig wurde man sich des Problems gewahr, dass im PEEM zwar die Beobachtung dieser dynamischen Prozesse möglich ist, jedoch auf Grund der fehlenden Energie- und Impulsauflösung eine eindeutige Zuordnung zu den entsprechenden elektronischen Zuständen ausgeschlossen ist. Daher ist es bei derartigen Experimenten hilfreich die gleiche Probe zunächst mittels 2PPE zu charakterisieren und sich anschließend die orts aufgelöste Dynamik im PEEM anzusehen. Dabei muss man sich jedoch dessen stets bewusst sein, dass das PEEM einen sehr viel größeren Akzeptanzwinkel besitzt als typische 2PPE-Messungen.

Außerdem wurde bei der Untersuchung des 1. IPS von Ag(001) deutlich, dass die fehlende Energieauflösung im PEEM durch den Einsatz eines durchstimmbaren Lasers kompensiert werden kann. Sind die Photonenenergien so gewählt, dass die zu untersuchenden Zustände schwellennah angeregt werden, sind Rückschlüsse auf die energetische Position ohne Verwendung eines zusätzlichen Energiefilters

möglich. Doch auch dabei ist es hilfreich die genaue elektronische Struktur vorher mittels 2PPE aufgeklärt zu haben.

7.4. Zeitliche und räumliche Auflösung im *tr*-PEEM

Während der 1. IPS von Ag(001) keine räumliche Modulation der Photoemissionsintensität zeigt, soll im Folgenden die Zeit- und Ortsauflösung des PEEM genutzt werden, um Plasmonenanregungen der sauberen Ag(001)-Oberfläche abzubilden.

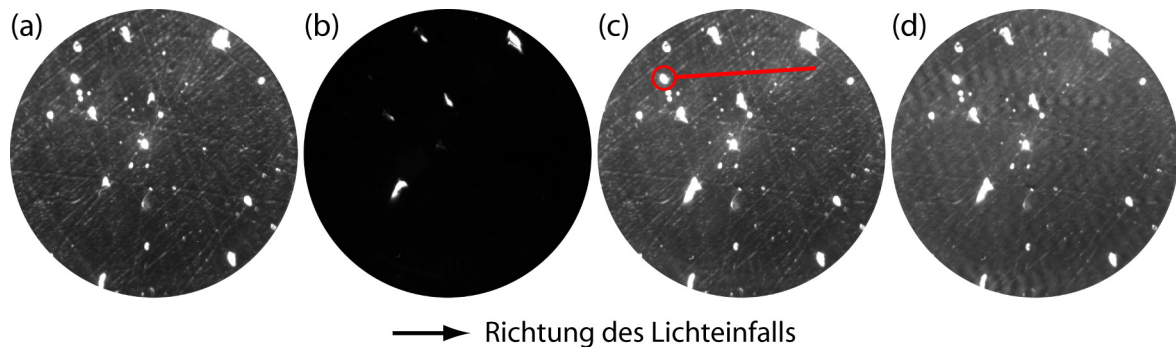


Abb. 7.6: PEEM-Messung der Ag(001)-Oberfläche bei Beleuchtung mit (a) UV-Laserlicht ($h\nu = 4,20$ eV), (b) IR-Laserlicht ($h\nu = 1,71$ eV), (c) bzw. (d) UV- und IR-Laserlicht im räumlichen Überlapp und einem zeitlichen Versatz von 180 fs bzw. von 20 fs (FOV jeweils $150 \mu\text{m}$). Der schwarze Pfeil gibt die Richtung des Lichteinfalls im PEEM an. Einer der Defekte der Oberfläche ist rot markiert.

Abbildung 7.6(a) zeigt eine PEEM-Aufnahme der Ag(001)-Probe mit einem FOV von $150 \mu\text{m}$ bei UV-Laserexposition ($E_p = 0,4$ nJ). Der Lichteinfall erfolgt von links und ist durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Bei der verwendeten zentralen Photonenenergie von 4,20 eV erfolgt die Photoemission im Wesentlichen über einen 2-Photonen-Prozess. Lediglich Defekte der Oberfläche zeigen Photoemission erster Ordnung und erscheinen als hotspots im Bild. Die Oberfläche ist strukturiert durch nahezu parallele Streifen, die von rechts unten nach links oben und etwa senkrecht dazu verlaufen. Diese stammen vermutlich von der Politur des Kristalls. Abbildung 7.6(b) zeigt die gleiche Probenstelle bei Beleuchtung mit IR-Laserlicht ($h\nu = 1,71$ eV, $E_p = 17$ nJ). Es kommt zu keiner Photoemission vom Silber und nur einige der hotspots zeigen ein Signal über Mehr-Photonenprozesse. Beleuchtet man die Probe mit beiden Strahlen, jedoch um 180 fs zeitversetzt⁵, erscheint das PEEM-Bild wie die Summe aus den beiden Einzelbildern (Teilabb. (c)). Befinden sich der UV- und der IR-Strahl im zeitlichen Überlapp, so erscheinen zusätzlich wellenartige Strukturen hinter den Defekten in Richtung des Lichteinfalls. Die Intensität der Strukturen hängt stark vom zeitlichen Versatz beider Strahlen ab. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 7.7 graphisch veranschaulicht. Die Profile entlang der roten Linie in Abb. 7.6(c) wurden aus Messungen bei unterschiedlichem Δt extrahiert und aneinandergesetzt. Der Oberflächendefekt, von dem die Modulationen ausgehen, ist in Abb. 7.6(c) rot markiert und in der Darstellung in

⁵Die genaue Position von $\Delta t = 0$ fs ist nicht bekannt. Für die Präsentation der Daten wird angenommen, dass $\Delta t = 0$ der Zeitpunkt ist, bei dem das zeitabhängige Signal maximal ist.

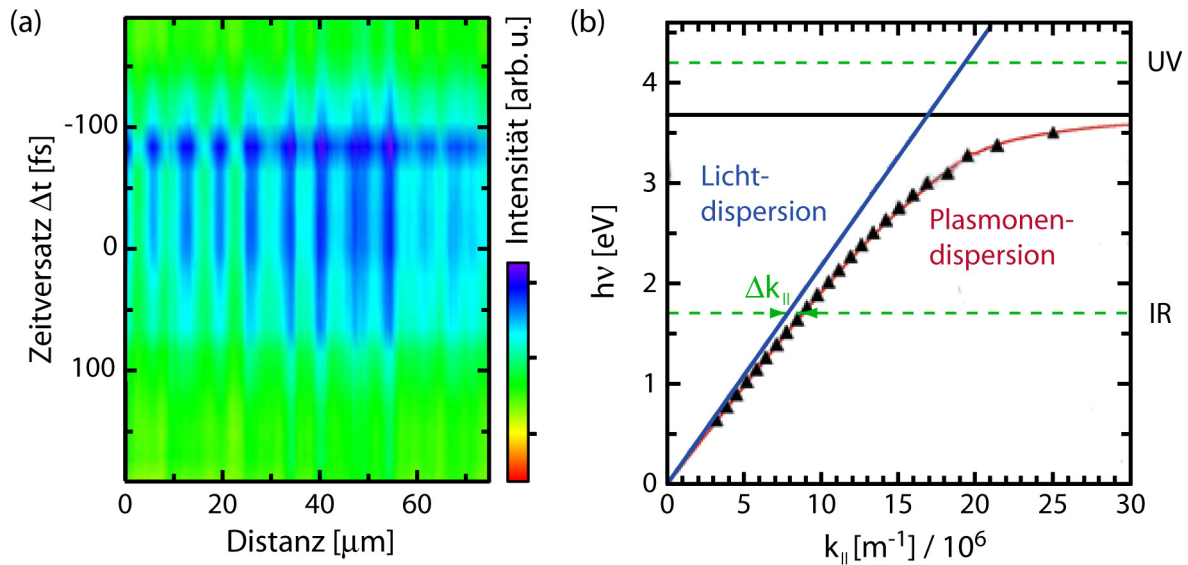


Abb. 7.7: (a) Das entlang der roten Linie in der PEEM-Aufnahme von Abb. 7.6(c) gemessene Intensitätsprofil in seiner Abhängigkeit vom Pump-Abfrage-Zeitversatz. Aneinandergefügt veranschaulichen die verschiedenen Profile die zeitabhängige Entwicklung der von dem in Abb. 7.6(c) markierten Defekt ausgehenden Intensitätsmodulationen. Der Defekt selbst ist in den Profilen nicht zu sehen. Er befindet sich links des Bildrandes. (b) Dispersionsrelation von unter einem Winkel von 65° einfallenden Lichts (blaue Linie) und von Oberflächenplasmonen (rote Kurve: Simulation, Dreiecke: Messdaten) entnommen aus Ref. [221]. Die gestrichelten, grünen Horizontalen veranschaulichen die beiden im Experiment verwendeten Photonenenergien. Es ist nur eine Plasmonenanregung durch den IR-Strahl energetisch möglich. Der dabei auftretende Impulsunterschied Δk_{\parallel} beträgt etwa $1 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$.

Abb. 7.7(a) nicht mit eingeschlossen. Er befindet sich links des Bildrandes. Der Abstand benachbarter Intensitätsmaxima ist stets gleich und beträgt $(7,0 \pm 1,4) \mu\text{m}$. Je weiter man sich von $\Delta t = 0$ entfernt, umso geringer wird die Amplitude der Intensitätsmodulation bis sie für $\Delta t < -150$ fs bzw. $\Delta t > 150$ fs nicht mehr zu beobachten ist. Außerdem nimmt die Amplitude für Abstände oberhalb von etwa $60 \mu\text{m}$ drastisch ab und die Modulationen heben sich nicht mehr deutlich vom Untergrund ab. Die erhöhte Intensität des Profils bei $\Delta t = -80$ fs ist vermutlich auf einen fluktuationsbedingten Anstieg der Laserleistung zurückzuführen. Eine genaue Angabe der Kreuzkorrelation zwischen dem UV- und IR-Puls bei dem vorgestellten Experiment ist nicht möglich. Auf Grund der annähernd symmetrischen Verteilung der Intensitätserhöhung (blau) um $\Delta t = 0$ fs wird davon ausgegangen, dass die Halbwertsbreite der UV-IR-Kreuzkorrelation etwa 150 fs beträgt.

Als Ursache für die beobachtete Intensitätsmodulation kann optische Beugung der Laserstrahlung an den Defekten ausgeschlossen werden wie die folgende Überlegung zeigt. Auf Grund der im Vergleich zur Wellenlänge großen Abmessungen des Partikels ($d \approx 3 \mu\text{m}$), kann dieser als ausgedehntes Objekt angenommen und der Spezialfall von Beugung an einer Kante betrachtet werden. Eine Herleitung der zu erwartenden Intensitätsverteilung findet sich z.B. in Ref. [230]. Hinter der Kante

bilden sich Beugungsmaxima und -minima, wobei der Abstand benachbarter Extrema mit steigender Ordnung geringer wird. Im Gegensatz dazu weisen die beobachteten Intensitätsmodulationen im PEEM eine konstante Periode auf und sind demnach nicht rein optischer Natur.

Die beobachteten Wellenstrukturen im zeitlichen Überlapp der beiden Strahlen lassen sich aber durch Oberflächenplasmonen erklären. Diese Ladungsdichtefluktuationen können an einer Metall-Dielektrikum⁶-Grenzfläche durch ein externes optisches Feld angeregt werden. Die Dispersionskurven von Licht und von Plasmonen (aus Ref. [221]) sind in Abb. 7.7(b) gezeigt und ihre Verläufe weichen mit wachsendem k_{\parallel} zunehmend voneinander ab. Der dadurch bedingte Impulsunterschied ($\Delta k_{\parallel} = k_{\parallel, \text{Licht}} - k_{\parallel, \text{Plasmon}}$) bei einer bestimmten Wellenlänge bzw. Frequenz des Lichts führt dazu, dass das Plasmon nicht an einer idealen 2D-Grenzfläche angeregt werden kann, da dann der Impulserhaltungssatz verletzt ist. Zur Einkopplung des Lichts sind daher Störungen der translationsinvarianten Oberfläche notwendig. In vielen Fällen wird dazu die Metalloberfläche gezielt nanostrukturiert, um die Eigenschaften der Plasmonen unter definierten Bedingungen untersuchen zu können. In der hier vorgestellten Messung kann das elektrische Feld des Lichts an den Defekten der Oberfläche einkoppeln. Die Plasmonen breiten sich von dort ausgehend auf der Metalloberfläche aus. Die Plasmonenwelle interferiert dann mit der einfallenden Lichtwelle an der Probenoberfläche [221]. Die Periode Λ der resultierenden Modulation der Ladungsdichte und somit der Photoemissionsintensität ergibt sich aus der Schwebung der beiden Teilwellen, d.h.:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{\Delta k_{\parallel}} .$$

Im Diagramm von Abb. 7.7(b) ist die Photonenenergie des UV- und des IR-Strahls jeweils durch eine gestrichelte grüne Horizontale markiert. Die Energie der UV-Photonen liegt deutlich oberhalb der Plasmonenresonanz von Silber (3,7 eV), d.h. die horizontale Linie schneidet in keinem Punkt die Dispersionsrelation des Plasmons. Eine Plasmonenanregung durch die UV-Strahlung kann demnach ausgeschlossen werden. Bei der Anregung durch einen IR-Puls ist die Energieerhaltung erfüllt. Der Impulsunterschied Δk_{\parallel} zwischen Photon und Plasmon ist im Diagramm kenntlich gemacht und wird zu $1 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$ abgeschätzt. Daraus ergibt sich die Wellenlänge der Schwebung zu $6,3 \mu\text{m}$, was gut mit der im PEEM beobachteten Periode von $(7,0 \pm 1,4) \mu\text{m}$ übereinstimmt. Demnach wird das Plasmon durch die IR-Strahlung angeregt und ein weiterer IR-Puls interferiert mit der Plasmonenwelle. Zur Abbildung der damit verbundenen Ladungsdichtefluktuation ist ein weiterer UV-Puls notwendig, um die Austrittsarbeit der Probe zu überwinden. Demzufolge dient das elektrische Feld der IR-Strahlung sowohl zur Erzeugung als auch zur Abfrage des Plasmons. Dies erklärt, warum mit wachsender Pump-Abfrage-Verzögerung zwischen dem IR- und UV-Puls keine räumliche Ausbreitung des Plasmons beobachtet (vgl. [15,221]) und das Plasmon nur innerhalb der Kreuzkorrelation zwischen dem UV- und IR-Strahl abgebildet werden kann. Es sind stets 8 ortsfeste Intensitätsmaxima zu beobachten. Die Anzahl der insgesamt beobachtbaren Perioden ist von der Dephasierungszeit der Plasmonen abhängig [221]. Zur

⁶hier: Vakuum

Untersuchung der Dynamik der Plasmonenwelle muss der experimentelle Aufbau derart abgewandelt werden, dass statt einem zwei IR-Strahlen mit einem einstellbaren Zeitversatz zur Verfügung stehen. Auf Grund der Durchstimbarkeit des Lasersystems ist es dann außerdem möglich Experimente an verschiedenen Punkten der Dispersionsrelation durchzuführen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Dynamik von Plasmonen an Metalloberflächen jedoch nicht näher untersucht werden. Dies gehört nicht zu den Stärken des verwendeten Lasersystems. Zu diesem Thema gibt es zahlreiche sehr gute *tr*-PEEM-Untersuchungen bei denen ausschließlich Titan-Saphir-Oszillatoren eingesetzt wurden. Diese Oszillatoren besitzen eine zentrale Wellenlänge von 800 nm bei einer Repetitionsrate von typischerweise 80 MHz und sind ausgesprochen zweckmäßig für diese Experimente. Der hier verwendete Faserlaser ist für die Untersuchung von Plasmonenwellen wegen der deutlich geringeren Repetitionsrate weniger geeignet.

Es konnte jedoch am Beispiel der Oberflächenplasmonen von Ag(001) gezeigt werden, dass der im Zuge dieser Arbeit verwendete neuartige experimentelle Aufbau gut geeignet ist Oberflächenprozesse sowohl orts- als auch zeitaufgelöst abzubilden. Das Hauptaugenmerk der in dieser Arbeit vorgestellten und auch zukünftiger Experimente soll jedoch auf der Nutzung der Durchstimbarkeit des Lasersystems liegen.

7.5. Ausblick

Zur Optimierung organischer, (opto-)elektronischer Bauteile ist es notwendig die elektronische Struktur verschiedenster organischer Materialien zu kennen. Eine geeignete Methode zur Untersuchung der molekularen elektronischen Zustände ist 2PPE. Über die damit verbundenen Möglichkeiten geben Zhu bzw. Lindstrom und Zhu einen umfassenden Überblick [231,232]. Beispielsweise dienen Veränderungen der IPS metallischer Oberflächen als Maß für die Bildung von Grenzflächendipolen oder auch von Polaronen. In einem sehr aktuellen Ansatz nutzten Cinchetti *et al.* im Jahr 2009 erstmals spin-aufgelöste 2PPE, um die Spininjektion und den Spintransport am Übergang eines Ferromagneten und eines organischen Halbleiters zu untersuchen [233].

In der Literatur wurde 2011 die erste 2PPE-Untersuchung dünner 6T-Filme auf einem metallischen Substrat von Varene *et al.* vorgestellt [234]. Es wurde die energetische Position der obersten besetzten Molekülorbitale (HOMO, HOMO-1), der niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO, LUMO+1) und eines lokalisierten Exzitons für 0,3 bis 4 ML 6T auf Au(111) bestimmt. Aus den Strukturuntersuchungen von Kiel *et al.* ist bekannt, dass es nur eine molekulare Ordnungsform der 6T-Monolage auf Au(111) gibt, diese jedoch in verschiedenen Rotationsdomänen vorliegt [96]. Eine ortsintegrierende Methode wie 2PPE ist gut geeignet derartige homogene Systeme zu untersuchen. Liegen verschiedene strukturelle Phasen wie beispielsweise in der 6T-Monolage auf Ag(001) vor, so wird über die Beiträge der unterschiedlichen Phasen gemittelt. Die Kombination von 2PPE mit PEEM erlaubt die ortsaufgelöste Untersuchung inhomogener Systeme. Man erhält Zugang zur elektronischen Struktur verschiedener molekularer Ordnungsformen und kann den Einfluss unterschiedlicher Umgebungen auf die elektronischen Ei-

enschaften untersuchen. Außerdem kann zusätzlich die Zeitauflösung von Pump-Abfrage-Experimenten eingesetzt werden, um die Dynamik der Elektronenanregungen auf der μm -Skala zu untersuchen. Es ist zu erwarten, dass strukturbedingte und schichtdickenabhängige Unterschiede in der elektronischen Struktur sehr effiziente Kontrastmechanismen bereitstellen. Die Verwendung eines weit durchstimmbaren Lasersystems erlaubt die gezielte Anregung resonanter Übergänge. In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass oberhalb einer bestimmten Schwellen-Photonenenergie die Laserstrahlung Oligomerisations- und evtl. Desorptionsprozesse in 6T-Filmen auf Ag(001) hervorruft. Für 2PPE- und *tr*-PEEM-Experimente an organischen Filmen ist es daher wichtig zu klären, ob bzw. unter welchen Bedingungen Messungen an unveränderten 6T-Filmen möglich sind. Varene *et al.* berichten bei den 2PPE-Experimenten an 6T/Au(111) nicht über eine Veränderung des Signals während des Messprozesses. Die Erklärung, dass es an dem anderen Substrat liegt, erscheint wenig wahrscheinlich. Eventuell wurden die Messungen im Gegensatz zu allen hier diskutierten Experimenten bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dazu findet sich jedoch keine Angabe in dem publizierten Material. Auch dies ist eine interessante Fragestellung, die es zu verfolgen gilt.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmals ein komplett faserbasiertes Lasersystem in Kombination mit zwei nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkern als Anregungsquelle im Photoemissionselektronenmikroskop (PEEM) genutzt. Die Leistungsfähigkeit dieses neuartigen experimentellen Aufbaus wurde an unterschiedlichen Systemen demonstriert, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung aktueller Fragestellungen von funktionellen Oxiden lag.

Das Lasersystem erlaubt die Verwendung von Photonenenergien nahe der Austrittsarbeit, ohne dass diese durch Cäsierung der Oberfläche angepasst werden muss. Die extrem schwelennahe Photoanregung führt selbst bei kleinen Unterschieden in der Austrittsarbeit zu hervorragenden Kontrasten im PEEM. So lassen sich für die $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche drei verschiedene ferroelektrische Domänenarten, jeweils mit einer Asymmetrie von 20 bis 40 % untereinander, abbilden. Der beobachtete Unterschied in der Austrittsarbeit wird durch die Komponente des ferroelektrischen Dipols in Richtung der Oberflächennormalen verursacht und liefert unterschiedliche Photoemissionsintensitäten für Domänen mit einer nach innen (P_{\downarrow}), nach außen (P_{\uparrow}) oder in der Oberflächenebene orientierten elektrischen Polarisation (P_{\rightarrow}). Durch Variation der anregenden Photonenenergie und Ausnutzung der orts aufgelösten Abbildung verschiedener ferroelektrischer Domänen im PEEM wurde die Verschiebung der Photoemissionsschwelle von P_{\rightarrow} - gegenüber P_{\downarrow} -Domänen zu 130 meV bestimmt.

Durch gezielte Präparation einer wohl definierten $\text{BaTiO}_3(001)$ -Oberfläche unter UHV-Bedingungen konnte mit Hilfe der hohen Oberflächenempfindlichkeit schwelennahe PEEM-Experimente gezeigt werden, dass die ferroelektrische Domänenstruktur der Oberfläche bei Raumtemperatur zwar identisch mit der des Volumensmaterials ist, jedoch Abweichungen bei erhöhten Temperaturen auftreten. Während am Curie-Punkt das Volumen in die paraelektrische Phase übergeht, zeigt die oberflächennahe Schicht im PEEM ein spezifisches Muster, das der ferroelektrischen Domänenstruktur bei Raumtemperatur ähnlich ist. Der Kontrast zwischen ursprünglichen P_{\uparrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen bleibt am Phasenübergang erhalten, weist jedoch eine Inversion für P_{\downarrow} - und P_{\rightarrow} -Domänen auf. Mit steigender Temperatur werden die Kontraste kontinuierlich geringer. Ab-initio-Rechnungen der Austrittsarbeiten verschiedener Einheitszellgeometrien deuten darauf hin, dass oberhalb des Curie-Punktes die oberflächennahen Einheitszellen tetragonal verzerrt sind. Diese Verzerrung wird durch eine ionische Oberflächenrelaxation stabilisiert und klingt nach nur wenigen Lagen in das Kristallinnere hin ab. Der experimentell beobachtete Kontrast oberhalb des Phasenübergangs kann dementsprechend durch oberflächennahe Domänen mit einer tetragonalen Verzerrung in der Oberflächenebene bzw. senkrecht zur Oberflächenebene erklärt werden, ohne dass notwendigerweise eine spontane Polarisation vorliegt.

Während die Richtung der linearen Polarisation des anregenden Laserlichts kei-

nen Einfluss auf die Kontraste der Domänenstruktur von $\text{BaTiO}_3(001)$ hat, zeigt die Domänenstruktur des multiferroischen BiFeO_3 einen deutlichen linearen Dichroismus. Die um die ferroelektrische Komponente korrigierte Asymmetrie nimmt ihre Extrema von etwa +5 % bzw. -5 % bei einer um -30° und $+30^\circ$ gegenüber s-polarisiertem Licht gedrehten Polarisation an. Die räumliche Verteilung des linearen Dichroismus dieser beiden Messungen zeigt eine Domänenstruktur, die zwar den im PEEM abgebildeten ferroelektrischen und den im Polarisationsmikroskop abgebildeten ferroelastischen Strukturen ähnlich ist, jedoch auch deutliche Unterschiede aufweist. Der Vergleich dieser drei Methoden erlaubt die Unterscheidung aller *acht* möglichen ferroelektrischen Domänenarten der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Oberfläche. Der beobachtete lineare Dichroismus lässt sich durch die Abbildung unterschiedlicher antiferromagnetischer Domänen der $\text{BiFeO}_3(001)$ -Oberfläche im PEEM erklären. Jedoch ist auf Grund kontroverser Angaben in der Literatur gegenwärtig nicht bekannt, ob antiferromagnetische Materialien tatsächlich einen Kontrast im Schwellen-PEEM zeigen [168,169]. Außerdem kann aus Gründen der Symmetrie im Photoemissionsexperiment nicht ausgeschlossen werden, dass der beobachtete Kontrast durch die Formanisotropie der ferroelastischen Domänen verursacht wird. Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass Heizexperimente bis oberhalb der Néel-Temperatur notwendig sind, um die Frage zu klären, ob der lineare Dichroismus eine magnetische Ursache besitzt. Die dafür erforderliche Umgestaltung der Probenheizung im PEEM ist Gegenstand zukünftiger Arbeiten.

Zur Untersuchung der langreichweitigen (multi-)ferroischen Eigenschaften von $\text{BaTiO}_3(001)$ und $\text{BiFeO}_3(001)$ im PEEM wurde stets Ein-Photonen-Photoemission genutzt. Bei Verwendung beider gepulster Strahlen des durchstimmbaren Lasersystems können gezielt resonante Elektronenanregungen orts aufgelöst im PEEM abgebildet werden und über die Variation des zeitlichen Versatzes der Pulse auch deren zeitliche Entwicklung. In einem solchen 2-Photonen-PEEM-Experiment wurde die Elektronendynamik einer $\text{Ag}(001)$ -Oberfläche im fs-Bereich untersucht. Bei einer Kreuzkorrelation zwischen Pump- und Abfragepuls von 70 fs wurde die Lebensdauer des ersten Bildpotentialzustands in der winkelintegrierenden PEEM-Messung zu 40 fs bestimmt. Dieser Wert ist um 17 fs geringer als die Lebensdauer aus winkelselektiven Messungen ($k_{\parallel} = 0$). Als mögliche Ursache für die verkürzte Lebensdauer wurden die deutlich verschiedenen Akzeptanzwinkel von PEEM und einem hemisphärischen Elektronenanalysator diskutiert. Auch präparationsbedingte zusätzliche Zerfallskanäle des ersten Bildpotentialzustands können nicht ausgeschlossen werden.

Bei diesen zeitaufgelösten Messungen werden an geeigneten Oberflächenstrukturen dynamisch Plasmonen angeregt, die orts aufgelöst im PEEM abgebildet werden und eine direkte Bestimmung der Plasmonenwellenlängen im μm -Bereich erlauben.

Diese Experimente an $\text{Ag}(001)$ demonstrieren, dass die Kombination des neuartigen Lasersystems mit PEEM in der Lage ist, Oberflächenprozesse mit fs-Zeitauflösung und sub- μm -Ortsauflösung zu untersuchen. Zukünftige Experimente zur Elektronendynamik von organischen Schichtsystemen sind damit orts aufgelöst möglich, wobei erste Ergebnisse für dünne α -Sexithiophen-Filme auf $\text{Ag}(001)$ im Rahmen dieser Arbeit bereits erarbeitet wurden.

A Anhang

A.1. Ausrichtung der Probenaufnahme im PEEM

Wie in Abschnitt 3.2. diskutiert, ist es zur fehlerfreien Abbildung im PEEM wichtig, dass die Probenoberfläche möglichst senkrecht zur Achse des PEEM ausgerichtet ist. Dabei erweist es sich als zweckmäßig, die Probenaufnahme nach der im Folgenden beschriebenen Prozedur auszurichten:

- Abbau des PEEM und horizontale Lagerung in möglichst staubfreier Umgebung
- Abbau des Bildgebungseinheit
- Bestimmung und Markierung der Achse der Elektronenoptik an der entstandenen Öffnung (z.B. mit Hilfe eines Fadenkreuzes)
- Einsetzen einer planen, spiegelnden Probe in die Probenaufnahme
- ortsfeste Installation eines optischen Aufbaus aus 2 Umlenkspiegeln
- Justage eines Laserstrahls über beide Spiegel in das PEEM
- dabei wird mit dem ersten Umlenkspiegel der Strahl auf das Zentrum des Fadenkreuzes und mit dem zweiten auf die Mitte der Probe gelenkt
- Variation der drei Stellschrauben an der Rückseite der Probenaufnahme, so dass der einfallende und der reflektierte Strahl übereinander liegen
- dabei sollte der Abstand zwischen Probenaufnahme und PEEM unverändert bleiben.

A.2. FOV-Kalibrierung

Die zur Kalibrierung des Abbildungsmaßstabs des PEEM verwendete nanostrukturierte Siliziumprobe weist regelmäßige pyramidenförmige Vertiefungen mit einer quadratischen Grundfläche und einer Periode von $6\ \mu\text{m}$ auf. Sie wurde am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle hergestellt und eine entsprechende SEM-Aufnahme ist in Abb. A.1 gezeigt. Die kleinen Cluster auf der Oberfläche bestehen aus Gold, das auf die Probe aufgedampft wurde, um deren Austrittsarbeit so zu verringern, dass die Photoanregung durch die Hg-Dampflampe möglich ist. Die mit Hilfe dieser Probe gemessene Abhängigkeit der Größe des FOV von den Spannungen der beiden Projektivlinsen ist in Abb. 3.4 in Abschnitt 3.2. in einer zweidimensionalen Darstellung aufgetragen. Diese ermöglicht eine gute Übersicht

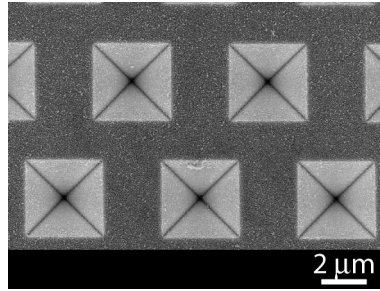


Abb. A.1: SEM-Aufnahme einer nanostrukturierten Siliziumprobe, die zur Längenkalibrierung des PEEM dient. Die pyramidenförmigen Vertiefungen besitzen eine Periode von $6 \mu\text{m}$.

über den Trend bei Veränderung einer Spannung, jedoch ist das Ablesen der genauen Werte erschwert. Deshalb ist der gleiche Datensatz in vier separaten Graphen in Abb. A.2 nochmals im Detail dargestellt.

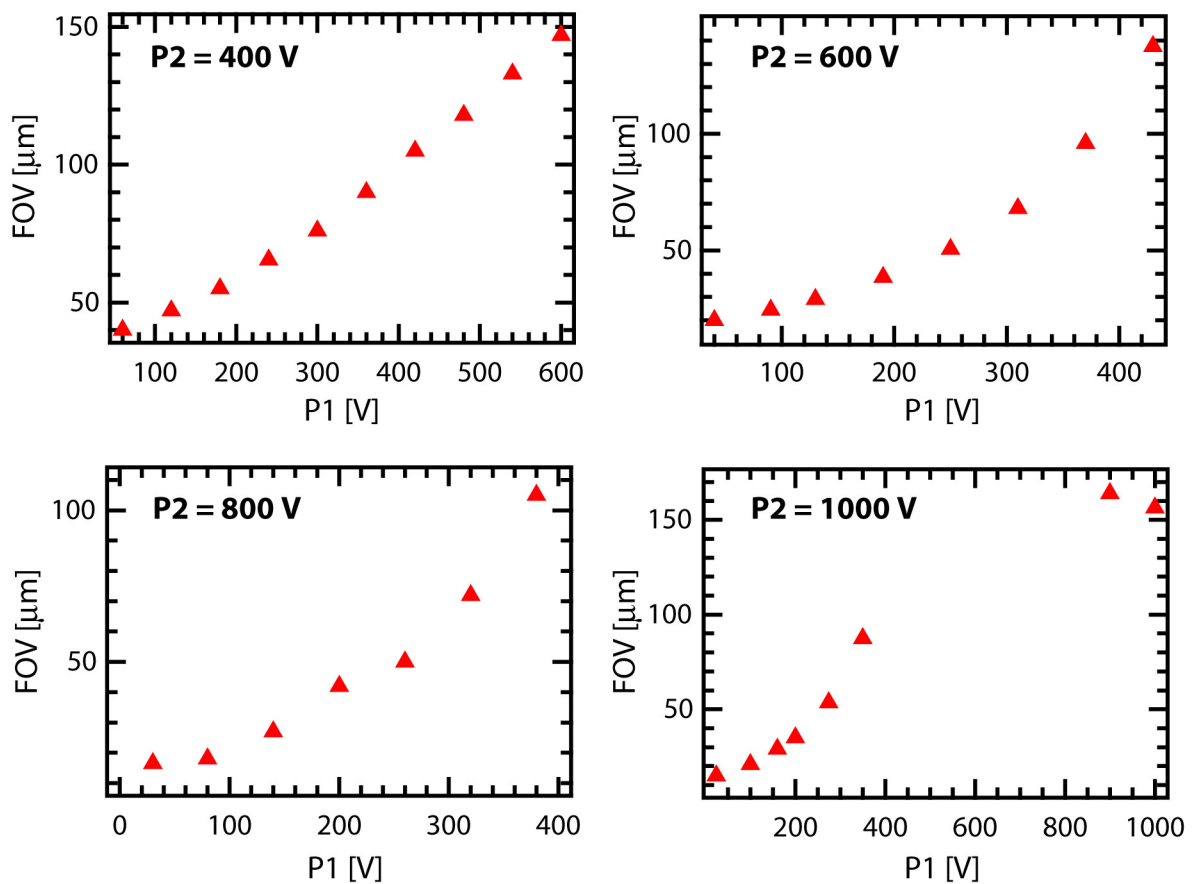


Abb. A.2: Abhängigkeit der Größe des FOV von der Projektivlinsenspannung P1 für verschiedene Werte P2.

A.3. PEEM an einem dünnen BiFeO₃-Film

Ein etwa 100 nm dicker, epitaktischer BiFeO₃-Film wurde von Dr. Ionela Vrejoiu vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle mittels Laserstrahlverdampfen (PLD¹) auf eine ebenfalls mittels PLD gewachsene SrRuO₃-Schicht aufgebracht [235,236]. Als Substrat diente ein DyScO₃(110)-Einkristall. Die (10×5) mm² große Probe wurde auf eine ebenso große Erhebung eines Edelstahl-Probenhalters gelegt und an den Seiten durch zwei Tantaldrähte befestigt.

Analog zu den BiFeO₃-Einkristallen zeigt die Oberfläche nach streifendem Sputtern und O₂-Heizen im XPS keine Verunreinigungen mehr. Die quantitative Auswertung ergibt eine auf das Fe-Signal normierte Zusammensetzung Bi : Fe : O an der Oberfläche von 1,3 : 1,0 : 2,8 bei einem Fehler von 10 %. Das entsprechende LEED-Bild bei 60 eV ist in Abb. A.3(a) dargestellt. Es zeigt eine quadra-

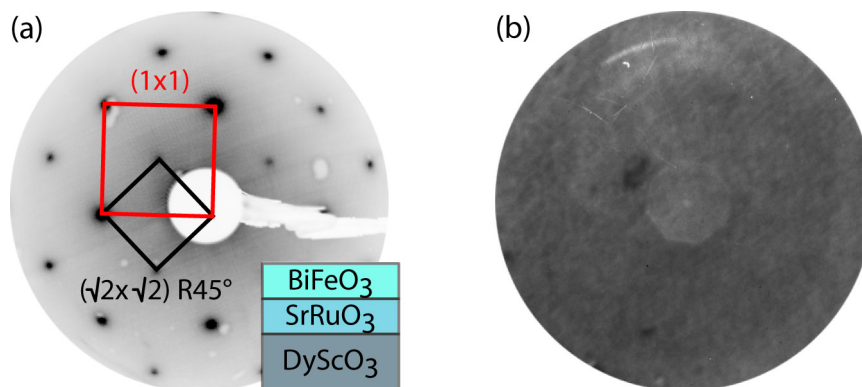


Abb. A.3: (a) LEED-Bild bei 60 eV und (b) PEEM-Aufnahme mit einem FOV von 18 μm des 100 nm dicken BiFeO₃-Films auf SrRuO₃/DyScO₃(011).

tische Symmetrie. Die rot dargestellte Einheitszelle besitzt eine Gitterkonstante von $(3,83 \pm 0,08) \text{ \AA}$. Dieser Wert ist um etwa 3 % gegenüber dem von BiFeO₃ verringert ($a = 3,96 \text{ \AA}$, aus [72]), stimmt jedoch im Rahmen der Genauigkeit gut mit der Gitterkonstante des perowskitischen SrRuO₃ überein ($a = 3,91 \text{ \AA}$). Der BiFeO₃-Film wächst demnach leicht verspannt und epitaktisch auf das Substrat auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Strukturdaten von BiFeO₃-Filmen auf SrRuO₃/SrTiO₃ gemessen von Wang *et al.* [237]. Die zusätzlichen Spots im LEED-Bild sind durch eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ R45°-Rekonstruktion erklärbar, die im Folgenden nicht näher diskutiert werden soll. Auf Grund der hohen Qualität des Films werden im Beugungsbild bei Elektronenenergien bis 350 eV scharfe und intensive Spots beobachtet. Dies ermöglicht eine detaillierte Strukturuntersuchung mittels LEED-I(V) und ist wegen des hohen technologischen Anwendungspotentials von BiFeO₃ von großem Interesse.

In Abb. A.3(b) ist eine PEEM-Aufnahme der Schicht mit einem FOV von etwa 18 μm dargestellt. Die Oberfläche erscheint, abgesehen von vereinzelten Defekten (dunkle Bereiche), weitestgehend homogen². Es lassen sich jedoch etwa 0,5 μm

¹ Abk. des Engl. *Pulsed Laser Deposition*

²Der hellere, achteckige Bereich in der Bildmitte ist ein Artefakt, der von der Blende des verwendeten Kameraobjektivs verursacht wird.

große Bereiche unterschiedlichen Grauwertes unterscheiden. Eventuell handelt es sich dabei um die ferroelektrische Domänenstruktur der Probe. Jedoch sind die Abmessungen der Strukturen zu klein, um mit dem eingesetzten PEEM näher untersucht zu werden. In Analogie zu den Überlegungen in Abschnitt 4.5. zur Domänengröße von BaTiO₃ ist es auch für dieses System wünschenswert dickere Filme mit den entsprechend größeren Domänenabmessungen zu präparieren. Dies wird bei zukünftigen Präparationen Berücksichtigung finden. In wellenlängenabhängigen PEEM-Messungen wurde die Photoemissionsschwelle zu 4,0 eV bestimmt (nicht gezeigt).

A.4. Zur Aussagekraft der Asymmetrie

Eine bei XPEEM gebräuchliche Methode, um den magnetischen Kontrast zu verstärken und den inhomogenen Hintergrund, der beispielsweise durch Strukturen der Oberfläche erzeugt wird, zu verringern, ist, die Asymmetrie zwischen zwei Bildern zu berechnen, die bei unterschiedlicher zirkularer oder linearer Polarisation gemessen wurden. Dadurch werden auch räumliche Unterschiede in der Probenbeleuchtung und in der Nachweisempfindlichkeit des Detektors kompensiert. Im Folgenden soll gezeigt werden, welchen Einfluss zeitliche Laserfluktuationen auf die Größe der Asymmetrie haben und welche Aussagen aus den Datensätzen möglich sind.

Abbildung A.4 zeigt ein entsprechendes Gedankenexperiment: der untersuchte Probenausschnitt ist in zwei Teilbereiche unterteilt, die eine voneinander verschiedene Austrittsarbeit besitzen. Zudem zeigt der rechte Teilbereich zusätzlich dichroitisches Verhalten. Beleuchtet man die Probe mit Licht der Leistung P_1 , erhält man die Photoemissionsintensität $I_{1,1}$ im linken und $I_{2,1}$ im rechten Teilbild (Abb. A.4(a)). Ausgehend von einer gleichmäßigen räumlichen Ausleuchtung der Probe und einem homogenen 2D-Detektor kann direkt in diesem Bild die Asymmetrie zwischen den beiden Teilbereichen mittels

$$A_1 = \frac{I_{1,1} - I_{2,1}}{I_{1,1} + I_{2,1}}$$

berechnet werden. Führt man nun die gleiche Messung nochmals durch mit Licht der Leistung P_2 und unveränderter Polarisation, betragen die Photoemissionsintensitäten im linken und rechten Teilbild $I_{1,2}$ bzw. $I_{2,2}$ (Abb. A.4(b)). Geht man von einem Ein-Photon-Photoemissions-Prozess aus, so sind die Intensitäten jeweils um den gleichen Faktor k erhöht bzw. verringert, um den die Leistung erhöht bzw. verringert ist. Auch in diesem Bild kann die Asymmetrie zwischen den beiden Teilbereichen bestimmt werden zu

$$A_2 = \frac{I_{1,2} - I_{2,2}}{I_{1,2} + I_{2,2}} = \frac{kI_{1,1} - kI_{2,1}}{kI_{1,1} + kI_{2,1}} = \frac{I_{1,1} - I_{2,1}}{I_{1,1} + I_{2,1}} = A_1 \quad .$$

Man erkennt, dass die zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb einer Messung bestimmte Asymmetrie unabhängig von der Leistung der Strahlungsquelle ist. Zieht man dabei stets exakt die gleichen Bereiche zur Auswertung heran, so wirkt sich zwar eine räumliche Variation der Ausleuchtung oder der Nachweisempfindlichkeit des Detektors auf den absoluten Wert der Asymmetrie aus, jedoch ist

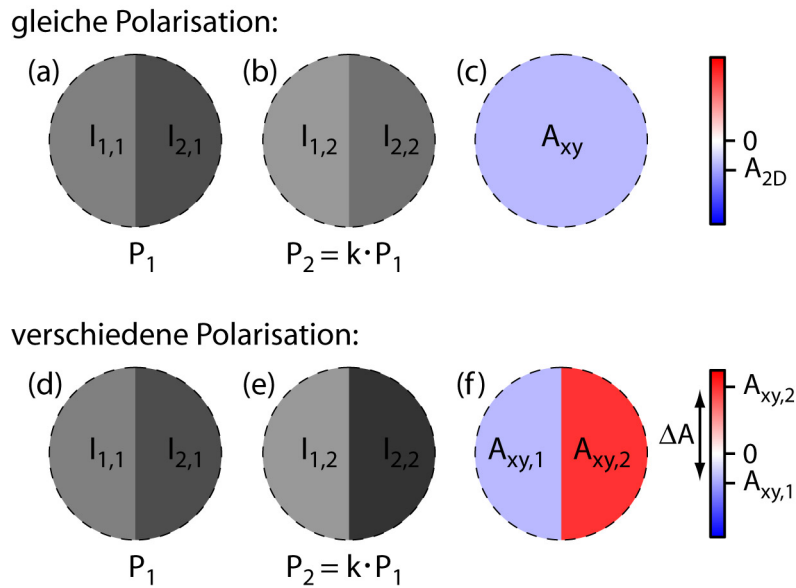


Abb. A.4: (a), (b), (d), (e) Schematische PEEM-Messung einer Probe, bei der die linke und die rechte Bildhälfte Bereiche unterschiedlicher Austrittsarbeit darstellen. Außerdem zeigt die rechte Probenhälfte dichroitisches Verhalten. Die Leistung der Strahlungsquelle P unterscheidet sich zwischen den beiden Messungen (a) und (b) bzw. (d) und (e) um Faktor k bei sonst konstanten Aufnahmebedingungen. Zusätzlich wurden (d) und (e) bei unterschiedlicher Polarisation des Lichts gemessen. (c), (f) Räumliche Verteilung der Asymmetrie zwischen den Messungen (a) und (b) bzw. (d) und (e).

auch dieser Wert bei Messungen mit unterschiedlicher mittlerer Leistung gleich. Eine weitere interessante Größe ist die räumliche Verteilung der Asymmetrie zweier Messungen. Für den Fall der in Abb. A.4(a) und (b) gezeigten Messungen erhält man die in Abb. A.4(c) gezeigte Verteilung. Die Asymmetrie beträgt unabhängig vom betrachteten Teilbereich

$$A_{xy} = \frac{I_{1,1} - I_{1,2}}{I_{1,1} + I_{1,2}} = \frac{I_{2,1} - I_{2,2}}{I_{2,1} + I_{2,2}} = \frac{P_1 - P_2}{P_1 + P_2} = \frac{P_1 - kP_1}{P_1 + kP_1} = \frac{1 - k}{1 + k}$$

und ist somit in jedem Bildpunkt gleich groß. Obwohl keine dichroitischen Effekte in dem Gedankenexperiment bisher auftraten, ist die Asymmetrie verschieden von Null. Demnach führen Fluktuationen der Leistung der Lichtquelle zu einem konstanten Hintergrund im Asymmetrie-Bild, der nur von der Größe der Schwankung abhängt. Auf Grund der zufälligen Verteilung des Faktors k bei den Einzelbildern einer Messreihe besitzen demnach die jeweiligen Asymmetrie-Bilder einen unterschiedlich großen Hintergrundwert.

Erweitert man das Gedankenexperiment in Abb. A.4 und nimmt neben der Variation der Leistung zusätzlich eine Veränderung der Polarisation zwischen den beiden Teilmessungen an, so erhält man das in Abb. A.4(e) gezeigte Bild. Auf Grund des dichroitischen Verhaltens des rechten Bildteils weicht die Asymmetrie in Abb. A.4(f) vom Hintergrundwert (hellblau) ab. Um Veränderungen des Dichroismus zwischen verschiedenen Bildern einer Messreihe festzustellen, ist es notwendig den Einfluss der Leistungsschwankungen zu eliminieren. Dies gelingt, in dem man

in jeder Messung die Asymmetrie zwischen dem linken und rechten Teilbereich bestimmt und diese dann miteinander vergleicht. Für die Differenz ΔA_α zwischen beiden Werten gilt:

$$\Delta A_\alpha = A_1 - A_2 = \frac{I_{1,1} - I_{2,1}}{I_{1,1} + I_{2,1}} - \frac{I_{1,2} - I_{2,2}}{I_{1,2} + I_{2,2}} = \frac{2(I_{1,1}I_{2,2} - I_{2,1}I_{1,2})}{(I_{1,1} + I_{1,2})(I_{2,1} + I_{2,2})} .$$

Nach obigen Überlegungen sind die Werte A_1 , A_2 und somit auch deren Differenz unabhängig von der Laserleistung. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die räumliche Verteilung der Asymmetrie zweier Messungen zu berechnen und dann die Differenz der Asymmetriewerte verschiedener Probenpositionen zu betrachten. Durch die Differenzbildung entfällt der Beitrag des durch Leistungsschwankungen hervorgerufenen Hintergrundes. Für die auf diesem Weg bestimmte Differenz ΔA_β gilt:

$$\Delta A_\beta = A_{2D,1} - A_{2D,2} = \frac{I_{1,1} - I_{1,2}}{I_{1,1} + I_{1,2}} - \frac{I_{2,1} - I_{2,2}}{I_{2,1} + I_{2,2}} = \frac{2(I_{1,1}I_{2,2} - I_{2,1}I_{1,2})}{(I_{1,1} + I_{1,2})(I_{2,1} + I_{2,2})}$$

und sie ist identisch zur Differenz ΔA_α .

Die absoluten Werte der Asymmetrieverteilung sind jedoch fehlerbehaftet wegen der Intensitätsschwankungen. Es ist lediglich möglich den Fehlerbereich abzuschätzen. Für kleine Schwankungen (d.h. $k \approx 1$) gilt für die um die Leistungsfuktuation korrigierte Asymmetrie (hier am Beispiel des rechten Teilbereichs) folgende Identität:

$$A_{2D,2,korr} = \frac{I_{2,1} - \frac{1}{k}I_{2,2}}{I_{2,1} + \frac{1}{k}I_{2,2}} = \frac{I_{2,1} - I_{2,2}}{I_{2,1} + I_{2,2}} - \frac{1 - k}{1 + k} .$$

Demnach kann die korrigierte Asymmetrie durch die Subtraktion des Hintergrundes von der gemessenen Asymmetrie bestimmt werden. Da die genaue Größe des Faktors k für die jeweilige Einzelmessung unbekannt ist, lässt sich diese nur abzuschätzen und erlaubt dann eine Aussage zum Fehler der gemessenen Asymmetrie. Stabilitätsmessungen unseres Lasersystems ergaben, dass die Fluktuationen auf einer Zeitskala von etwa 100 ms ablaufen. Bezeichnet d die Messdauer in Sekunden, ΔP die Standardabweichung und P den Mittelwert der Laserleistung, so kann der Faktor k statistisch wie folgt abgeschätzt werden

$$k = 1 - \frac{1}{\sqrt{10 \cdot d}} \frac{\Delta P}{P} .$$

Für typische Werte ($\frac{\Delta P}{P} = 0,2$ und $d = 10$ s) und unter Berücksichtigung zufälliger Fehler lässt sich der Wertebereich von k zu 0,95 bis 1,05 abschätzen. Dies führt zu einem Hintergrund im Asymmetriebild bzw. Fehlerintervall der absoluten Asymmetrie von -0,025 und +0,025.

A.5. Abschätzung der Probenerwärmung durch Laserstrahlung

Es ist eine lokale Erwärmung der Probe durch den auftreffenden Laserpuls zu erwarten. Im Folgenden soll abgeschätzt werden, wie hoch der Temperaturanstieg

für eine Silberprobe tatsächlich ist. Die eingebrachte Energie E_{th} ist das Produkt aus Laserfluenz Φ und dem Absorptionskoeffizienten α . Sie steht über die Wärmekapazität C in direktem Zusammenhang mit der Temperaturerhöhung ΔT .

$$E_{th} = \alpha \cdot \Phi = C \cdot \Delta T = C \cdot (T_1 - T_0)$$

Da alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden ($T_0 = 300 \text{ K}$), wird die Wärmekapazität als konstant angenommen ($C = 2,47 \frac{\text{J}}{\text{Kcm}^3}$). Der Absorptionskoeffizient lässt sich über

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c} \cdot k$$

direkt aus dem Extinktionskoeffizienten k berechnen. Dabei bezeichnet ν die Frequenz und c die Lichtgeschwindigkeit. Für eine reine Silberprobe beträgt der Extinktionskoeffizient 1,42 bei einer Photonenenergie von 3,5 eV [238]. Zur Abschätzung der Laserfluenz wird die in Abb. 6.3 abgeschätzte Spotgröße A von etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ herangezogen und eine Pulsenergie E_p von 30 nJ angenommen. Dies entspricht bei einer Repetitionsrate von 1,5 MHz einer Laserleistung von etwa $500 \mu\text{W}$. Demnach ergibt sich eine Temperatur nach Absorption des Laserpulses von

$$T_1 = T_0 + \frac{4\pi\nu}{c} \cdot k \cdot \frac{E_p}{A \cdot C} = 300,02 \text{ K} \quad .$$

Literaturverzeichnis

- [1] HERTZ, H.: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*. Annalen der Physik, 33:983, 1887.
- [2] HALLWACHS, W.: *Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*. Annalen der Physik, 33:301, 1888.
- [3] THOMPSON, J. J.: *On the Masses of the Ions in Gases at Low Pressures*,. Phil. Mag., 48:547–567, 1899.
- [4] LENARD, P.: *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht*. Annalen der Physik, 2:359, 1900.
- [5] LENARD, P.: *Über die lichtelektrische Wirkung*. Annalen der Physik, 8:147, 1902.
- [6] EINSTEIN, A.: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Annalen der Physik, 322:132–148, 1905.
- [7] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*. Springer-Verlag, 2003.
- [8] BRÜCHE, E.: *Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen*. Zeitschrift für Physik A, 86:448–450, 1933.
- [9] POHL, J. *Zeitschrift für technische Physik*, 14:579, 1934.
- [10] BETHGE, H. und M. KLAUA: *Photoelectron emission microscopy of workfunction changes*. Ultramicroscopy, 11:207–213, 1983.
- [11] ERTL, G.: *Reaktionen an Oberflächen: vom Atomaren zum Komplexen (Nobel-Vortrag)*. Angewandte Chemie, 120:3578–3590, 2008.
- [12] SCHMIDT, O., M. BAUER, C. WIEMANN, R. PORATH, M. SCHARTE, O. ANDREYEV, G. SCHONHENSE und M. AESCHLIMANN: *Time-resolved two photon photoemission electron microscopy*. Applied Physics B-Lasers And Optics, 74:223–227, 2002.
- [13] KUBO, A., K. ONDA, H. PETEK, Z. J. SUN, Y. S. JUNG und H. K. KIM: *Fermtosecond imaging of surface plasmon dynamics in a nanostructured silver film*. Nano Letters, 5:1123–1127, 2005.

- [14] BAUER, M., C. WIEMANN, J. LANGE, D. BAYER, M. ROHMER und M. AESCHLIMANN: *Phase propagation of localized surface plasmons probed by time-resolved photoemission electron microscopy*. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 88:473–480, 2007.
- [15] HERINGDORF, F.-J. MEYER ZU, L. I. CHELARU, S. MÖLLENBECK, D. THIEN und M. H. V. HOEGEN: *Femtosecond photoemission microscopy*. Surface Science, 601:4700–4705, 2007.
- [16] NAKAGAWA, T., K. WATANABE, Y. MATSUMOTO und T. YOKOYAMA: *Magnetic circular dichroism photoemission electron microscopy using laser and threshold photoemission*. Journal Of Physics-Condensed Matter, 21, 2009.
- [17] OELSNER, A., M. ROHMER, C. SCHNEIDER, D. BAYER, G. SCHÖNHENSE und M. AESCHLIMANN: *Time- and energy resolved photoemission electron microscopy-imaging of photoelectron time-of-flight analysis by means of pulsed excitations*. Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena, 178:317–330, 2010.
- [18] ROHMER, M., M. BAUER, T. LEISSNER, C. SCHNEIDER, A. FISCHER, G. NIEDNER-SCHATTEBURG, B. VON ISSENDORFF und M. AESCHLIMANN: *Time-resolved photoelectron nano-spectroscopy of individual silver particles: Perspectives and limitations*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 247:1132–1138, 2010.
- [19] SPALDIN, N. A. und M. FIEBIG: *The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics*. Science, 309:391–392, 2005.
- [20] EERENSTEIN, W., N. D. MATHUR und J. F. SCOTT: *Multiferroic and magnetoelectric materials*. Nature, 442:759–765, 2006.
- [21] RAMESH, R. und N. A. SPALDIN: *Multiferroics: progress and prospects in thin films*. Nature Materials, 6:21–29, 2007.
- [22] KHOMSKII, D.: *Classifying multiferroics: Mechanisms and effects*. Physics, 2, 2009.
- [23] BIBES, M. und A. BARTHELEMY: *Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory*. Nature Materials, 7:425–426, 2008.
- [24] TSYMBAL, E. Y. und H. KOHLSTEDT: *Applied physics - Tunneling across a ferroelectric*. Science, 313:181–183, 2006.
- [25] GARCIA, V., M. BIBES, L. BOCHER, S. VALENCIA, F. KRONAST, A. CRASOUS, X. MOYA, S. ENOUZ-VEDRENNE, A. GLOTER, D. IMHOFF, C. DERANLOT, N. D. MATHUR, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE und A. BARTHELEMY: *Ferroelectric Control of Spin Polarization*. Science, 327:1106–1110, 2010.
- [26] GAJEK, M., M.L BIBES, S. FUSIL, K. BOUZEHOANE, J. FONTCUBERTA, A. BARTHELEMY und A. FERT: *Tunnel junctions with multiferroic barriers*. Nat Mater, 6:296–302, 2007.

- [27] CATALAN, G. und J. F. SCOTT: *Physics and Applications of Bismuth Ferrite*. *Advanced Materials*, 21:2463–2485, 2009.
- [28] ZHAO, T., A. SCHOLL, F. ZAVALICHE, K. LEE, M. BARRY, A. DORAN, M. P. CRUZ, Y. H. CHU, C. EDERER, N. A. SPALDIN, R. R. DAS, D. M. KIM, S. H. BAEK, C. B. EOM und R. RAMESH: *Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature*. *Nat Mater*, 5:823–829, 2006.
- [29] CHU, YING-HAO, LANE W. MARTIN, MIKEL B. HOLCOMB, MARTIN GAJEK, SHU-JEN HAN, QING HE, NINA BALKE, CHAN-HO YANG, DONKOUN LEE, WEI HU, QIAN ZHAN, PEI-LING YANG, ARANTXA FRAILE-RODRIGUEZ, ANDREAS SCHOLL, SHAN X. WANG und R. RAMESH: *Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic*. *Nat Mater*, 7:478–482, 2008.
- [30] CHERIFI, S., R. HERTEL, S. FUSIL, H. BEA, K. BOUZEHOANE, J. ALLIBE, M. BIBES und A. BARTHELEMY: *Imaging ferroelectric domains in multiferroics using a low-energy electron microscope in the mirror operation mode*. *physica status solidi (RRL)*, 4:22–24, 2010.
- [31] ANLIKER, M., H. R. BRUGGER und W. KÄNZIG: *Das Verhalten von kolloidalen Seignetteelektrika III, Bariumtitanat*. *Helvetica Physica Acta*, 27:99–124, 1954.
- [32] EBERHARDT, W. und F. J. HIMPSEL: *Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices*. *Phys. Rev. B*, 21:5572–5576, 1980.
- [33] PENN, D. R.: *Electron mean free paths for free-electron-like materials*. *Phys. Rev. B*, 13:5248–5254, 1976.
- [34] HENZLER, M. und W. GÖPEL: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, Stuttgart, 1991.
- [35] OURA, K., V. LIFSHITZ, A. SARANIN, A. ZOTOV und M. KATAYAMA: *Surface Science*. Springer-Verlag, 2003.
- [36] SCHNEIDER, C. M. und G. SCHÖNHENSE: *Investigating surface magnetism by means of photoexcitation electron emission microscopy*. *Reports On Progress In Physics*, 65:R1785–R1839, 2002.
- [37] SMOLUCHOWSKI, R.: *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*. *Phys. Rev.*, 60:661–674, 1941.
- [38] SCHMIDT, TH., J. SLEZAK, S. HEUN, J. DIAZ, R. R. BLYTH, R. DELAUNAY, D. COCCO, K. C. PRINCE, E. BAUER und M. CORENO: *Optical layout of a beamline for photoemission microscopy*. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6:957–963, 1999.
- [39] IMBIHL, R. und G. ERTL: *Oscillatory Kinetics In Heterogeneous Catalysis*. *Chemical Reviews*, 95:697–733, 1995.

- [40] TERSOFF, J., D. E. JESSON und W. X. TANG: *Running Droplets of Gallium from Evaporation of Gallium Arsenide*. Science, 324:236–238, 2009.
- [41] WALL, D., I. LOHMAR, K. R. ROOS, J. KRUG, M. HORN-VON HOEGEN und F. J. MEYER ZU HERINGDORF: *Imaging diffusion fields on a surface with multiple reconstructions: Ag/Si(111)*. New Journal Of Physics, 12:103019, 2010.
- [42] VALASEK, J.: *Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt*. Physical Review, 15:537, 1920.
- [43] RABE, K. M., C. H. AHN und J-M. TRISCONE (Herausgeber): *Physics of Ferroelectrics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [44] BUSCH, G. und P. SCHERRER. *Naturwissenschaften*, 23:737, 1935.
- [45] HIPPEL, A. VON, R. G. BRECKENRIDGE, F. G. CHESLEY und L. TISZA: *High dielectric constant ceramics*. Industrial and engineering chemistry, 38:1097–1109, 1946.
- [46] ANDERSON, P. W. *Fizika Dielektrikov (Editor: G. I. Skanavi)*, 1960.
- [47] COCHRAN, W.: *Crystal Stability And The Theory Of Ferroelectricity*. Advances In Physics, 9:387–423, 1960.
- [48] SHIRANE, G.: *Neutron scattering studies of structural phase transitions at Brookhaven*. Rev. Mod. Phys., 46:437–449, 1974.
- [49] KWEI, G. H., A. C. LAWSON, S. J. L. BILLINGE und S. W. CHEONG: *Structures of the ferroelectric phases of barium titanate*. Journal of Physical Chemistry, 97:2368–2377, 1993.
- [50] MERZ, W. J.: *The Electric And Optical Behavior Of Batio3 Single-Domain Crystals*. Physical Review, 76:1221–1225, 1949.
- [51] LINES, M. E. und A. M. GLASS: *Principles and Applications of Ferroelectrics and related materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [52] MÜLLER, K. A. und W. BERLINGER: *Microscopic probing of order-disorder versus displacive behavior in BaTiO₃ by Fe³⁺ EPR*. Phys. Rev. B, 34:6130–6136, 1986.
- [53] KO, J. . H., S. KOJIMA, T. . Y. KOO, J. H. JUNG, C. J. WON und N. J. HUR: *Elastic softening and central peaks in BaTiO(3) single crystals above the cubic-tetragonal phase-transition temperature*. Applied Physics Letters, 93:102905, 2008.
- [54] GENESTE, G., J-M. KIAT, H. YOKOTA, Y. UESU und F. PORCHER: *Polar clusters in impurity-doped quantum paraelectric K_{1-x}Li_xTaO₃*. Phys. Rev. B, 81:144112, 2010.

- [55] BUSSMANN-HOLDER, A., H. BEIGE und G. VÖLKEL: *Precursor effects, broken local symmetry, and coexistence of order-disorder and displacive dynamics in perovskite ferroelectrics*. Phys. Rev. B, 79:184111, 2009.
- [56] MEYER, B. und D. VANDERBILT: *Ab initio study of ferroelectric domain walls in PbTiO₃*. Physical Review B, 65:104111, 2002.
- [57] HU, Y. H., H. M. CHAN, X. W. ZHANG und M. P. HARMER: *Scanning electron-microscopy and transmission electron-microscopy study of ferroelectric domains in doped BaTiO₃*. Journal of the American ceramic society, 69:594–602, 1986.
- [58] STEMMER, S., S. K. STREIFFER, F. ERNST und M. RUHLE: *Atomistic Structure Of 90-Degrees Domain-Walls In Ferroelectric PbTiO₃ Thin-Films*. Philosophical Magazine A-Physics Of Condensed Matter Structure Defects And Mechanical Properties, 71:713–724, 1995.
- [59] PADILLA, J., W. ZHONG und D. VANDERBILT: *First-principles investigation of 180 degrees domain walls in BaTiO₃*. Physical Review B, 53:R5969–R5973, 1996.
- [60] FUCHS, E. und W. LIESK: *Elektronenmikroskopische Beobachtung von Domänenkonfigurationen und von Umpolarisationsvorgängen in dünnen BaTiO₃-Einkristallen*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 25:845, 1964.
- [61] KORNEV, IGOR, HUAXIANG FU und L. BELLAICHE: *Ultrathin Films of Ferroelectric Solid Solutions under a Residual Depolarizing Field*. Phys. Rev. Lett., 93:196104–, 2004.
- [62] NAUMOV, IVAN I., L. BELLAICHE und HUAXIANG FU: *Unusual phase transitions in ferroelectric nanodisks and nanorods*. Nature, 432:737–740, 2004.
- [63] JIA, C-L., K. W. URBAN, M. ALEXE, D. HESSE und I. VREJOIU: *Direct Observation of Continuous Electric Dipole Rotation in Flux-Closure Domains in Ferroelectric Pb(Zr,Ti)O₃*. Science, 331:1420–1423, 2011.
- [64] KHENATA, R., H. SAHNOUN, M. BALTACHE, M. RERAT, A. H. RASHEK, N. ILLES und B. BOUHAFS: *First-principle calculations of structural, electronic and optical properties of BaTiO₃ and BaZrO₃ under hydrostatic pressure*. Solid State Communications, 136:120 – 125, 2005.
- [65] KITAMURA, M. und H. CHEN: *Electronic structure calculations of perovskite-type oxides using the self-consistent-charge extended Hückel tight-binding method*. Ferroelectrics, 210:13–29, 1998.
- [66] SCHMID, H.: *Multi-ferroic magnetoelectrics*. Ferroelectrics, 162:317–338, 1994.
- [67] AIZU, K.: *Possible Species Of Ferromagnetic, Ferroelectric, And Ferroelastic Crystals*. Physical Review B, 2:754–&, 1970.

- [68] HILL, N. A.: *Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?* The Journal of Physical Chemistry B, 104:6694–6709, 2000.
- [69] MOREAU, J. M., C. MICHEL, R. GERSON und W. J. JAMES: *Ferroelectric BiFeO₃ X-ray and neutron diffraction study.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32:1315 – 1320, 1971.
- [70] FILIP'EV, V. S., I. P. SMOL'YANINOV, E. G. FESENKO und I. I. BELYAEV. *Soviet. Phys. crystallogr.*, 5:913, 1960.
- [71] PALAI, R., R. S. KATIYAR, H. SCHMID, P. TISSOT, S. J. CLARK, J. ROBERTSON, S. A. T. REDFERN, G. CATALAN und J. F. SCOTT: *β -phase and $\beta - \gamma$ metal-insulator transition in multiferroic BiFeO₃.* Phys. Rev. B, 77:014110–, 2008.
- [72] LEBEUGLE, D., A. MOUGIN, M. VIRET, D. COLSON, J. ALLIBE, H. BEA, E. JACQUET, C. DERANLOT, M. BIBES und A. BARTHELEMY: *Exchange coupling with the multiferroic compound BiFeO(3) in antiferromagnetic multidomain films and single-domain crystals.* Physical Review B, 81:134411, 2010.
- [73] KUBEL, F. und H. SCHMID: *Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃.* Acta Crystallographica Section B, 46:698–702, 1990.
- [74] LEBEUGLE, D., D. COLSON, A. FORGET, M. VIRET, A. M. BATAILLE und A. GUKASOV: *Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature.* Phys. Rev. Lett., 100:227602, 2008.
- [75] KISELEV, S. V., R. P. OZEROV und G. S. ZHDANOV: *Detection of Magnetic Order in Ferroelectric BiFeO₃ by Neutron Diffraction.* Soviet Physics Doklady, 7:742, 1963.
- [76] ZHANG, S. T., M. H. LU, D. WU, Y. F. CHEN und N. B. MING: *Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure.* Applied Physics Letters, 87:262907, 2005.
- [77] NAKAMURA, S., S. SOEYA, N. IKEDA und M. TANAKA: *Spin-Glass Behavior In Amorphous BiFeO₃.* Journal Of Applied Physics, 74:5652–5657, 1993.
- [78] SINGH, M. K., W. PRELLIER, M. P. SINGH, R. S. KATIYAR und J. F. SCOTT: *Spin-glass transition in single-crystal BiFeO₃.* Phys. Rev. B, 77:144403, 2008.
- [79] SOSNOWSKA, I., T. P. NEUMAIER und E. STEICHELE: *Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite.* Journal of Physics C: Solid State Physics, 15:4835, 1982.
- [80] BAI, F., J. WANG, M. WUTTIG, J. LI, N. WANG, A. P. PYATAKOV, A. K. ZVEZDIN, L. E. CROSS und D. VIEHLAND: *Destruction of spin cycloid in*

- (111)_c-oriented BiFeO₃ thin films by epitaxial constraint: Enhanced polarization and release of latent magnetization. *Applied Physics Letters*, 86:032511, 2005.
- [81] LI, J., J. WANG, M. WUTTIG, R. RAMESH, N. WANG, B. RUETTE, A. P. PYATAKOV, A. K. ZVEZDIN und D. VIEHLAND: *Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions*. *Applied Physics Letters*, 84:5261–5263, 2004.
- [82] CLARK, S. J. und J. ROBERTSON: *Band gap and Schottky barrier heights of multiferroic BiFeO₃*. *Applied Physics Letters*, 90:132903, 2007.
- [83] IHLEFELD, J. F., N. J. PODRAZA, Z. K. LIU, R. C. RAI, X. XU, T. HEEG, Y. B. CHEN, J. LI, R. W. COLLINS, J. L. MUSFELDT, X. Q. PAN, J. SCHUBERT, R. RAMESH und D. G. SCHLOM: *Optical band gap of BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy*. *Applied Physics Letters*, 92:142908, 2008.
- [84] FRUTH, V., E. TENEA, M. GARTNER, M. ANASTASESCU, D. BERGER, R. RAMER und M. ZAHARESCU: *Preparation of BiFeO₃ films by wet chemical method and their characterization*. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:937 – 940, 2007.
- [85] GUJAR, T.P., V.R. SHINDE und C.D. LOKHANDE: *Nanocrystalline and highly resistive bismuth ferric oxide thin films by a simple chemical method*. *Materials Chemistry and Physics*, 103:142 – 146, 2007.
- [86] NEATON, J. B., C. EDERER, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN und K. M. RABE: *First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃*. *Phys. Rev. B*, 71:014113, 2005.
- [87] ZADE, S. S. und M. BENDIKOV: *Twisting of conjugated oligomers and polymers: Case study of oligo- and polythiophene*. *Chemistry-A European Journal*, 13:3688–3700, 2007.
- [88] HOROWITZ, G., B. BACHET, A. YASSAR, P. LANG, F. DEMANZE, J. L. FAVE und F. GARNIER: *Growth And Characterization Of Sexithiophene Single-Crystals*. *Chemistry Of Materials*, 7:1337–1341, 1995.
- [89] GAVEZZOTTI, A. und G. FILIPPINI: *Crystal Packing And Lattice Energies Of Polythienyls - Calculations And Predictions*. *Synthetic Metals*, 40:257–266, 1991.
- [90] PORZIO, W., S. DESTRI, M. MASCHERPA und S. BRUCKNER: *Structural Aspects Of Oligothiophenyl Series From X-Ray-Powder Diffraction Data*. *Acta Polymerica*, 44:266–272, 1993.
- [91] FICHOU, D.: *Structural order in conjugated oligothiophenes and its implications on opto-electronic devices*. *Journal Of Materials Chemistry*, 10:571–588, 2000.

- [92] SOUKOPP, A., K. GLOCKLER, P. KRAFT, S. SCHMITT, M. SOKOLOWSKI, E. UMBACH, E. MENA-OSTERITZ, P. BÄUERLE und E. HADICKE: *Superstructure formation of large organic adsorbates on a metal surface: A systematic approach using oligothiophenes on Ag(111)*. Physical Review B, 58:13882–13894, 1998.
- [93] PRATO, S., L. FLOREANO, D. CVETKO, V. DE RENZI, A. MORGANTE, S. MODESTI, F. BISCARINI, R. ZAMBONI und C. TALIANI: *Anisotropic ordered planar growth of alpha-sexithienyl thin films*. Journal Of Physical Chemistry B, 103:7788–7795, 1999.
- [94] MÄKINEN, A.J., J.P. LONG, N.J. WATKINS und Z.H. KAFABI: *Sexithiophene adlayer growth on vicinal gold surfaces*. Journal of Physical Chemistry B, 109(12):5790–5795, 2005.
- [95] INOUE, H., G. YOSHIKAWA und K. SAIKI: *Molecular chain structure of alpha-sexithienyl on Ag(110) observed by scanning tunneling microscopy*. Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 45:1794–1796, 2006.
- [96] KIEL, M., K. DUNCKER, C. HAGENDORF und W. WIDDRA: *Molecular structure and chiral separation in alpha-sexithiophene ultrathin films on Au(111): Low-energy diffraction and scanning tunneling microscopy*. Physical Review B, 75, 2007.
- [97] DUNCKER, K., M. KIEL, A. HÖFER und W. WIDDRA: *Commensurate surface structures and concerted cis-trans-isomerization within ordered monolayers of alpha-sexithiophene on Ag(001)*. Physical Review B, 77:155423, 2008.
- [98] HÖFER, A., K. DUNCKER, M. KIEL, S. WEDEKIND und W. WIDDRA: *Adsorption of alpha-sexithiophene on Au(001): Molecule-induced partial lifting of the substrate reconstruction*. Physical Review B, 83:075414, 2011.
- [99] HEINER, C.: *Order and Symmetries of Sexithiophene within Thin Films Studied by Angle-Resolved Photoemission*. Diplomarbeit, 2004.
- [100] GLOWATZKI, H., S. DUHM, K.-F. BRAUN, J. P. RABE und N. KOCH: *Molecular chains and carpets of sexithiophenes on Au(111)*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 76:125425, 2007.
- [101] HAGENDORF, C.: *Oberflächenphysikalische Untersuchungen an ein- und polykristallinem BaTiO₃ - Morphologie, atomare und elektronische Struktur*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2000.
- [102] HÖFER, A.: *Wachstum von α -Sexithiophen auf Au(001)*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [103] DUNCKER, K.: *Homo- und heterochirale kommensurate Molekülstrukturen in der Sexithiophen-Monolage auf einer Ag(001)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2008.

- [104] KIEL, M.: *Time-Resolved Two-Photon Photoemission of NiO Ultra-Thin Films on Ag(001)*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2011.
- [105] TROMP, R. M., J. B. HANNON, A. W. ELLIS, W. WAN, A. BERGHAUS und O. SCHAFF: *A new aberration-corrected, energy-filtered LEEM/PEEM instrument. I. Principles and design*. Ultramicroscopy, 110:852–861, 2010.
- [106] HOMANN, C., C. SCHRIEVER, P. BAUM und E. RIEDLE: *Octave wide tunable UV-pumped NOPA: pulses down to 20 fs at 0.5 MHz repetition rate*. Optics Express, 16:5746–5756, 2008.
- [107] WILHELM, T., J. PIEL und E. RIEDLE: *Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter*. Optics Letters, 22:1494–1496, 1997.
- [108] KOZMA, I. Z., P. BAUM, U. SCHMIDHAMMER, S. LOCHBRUNNER und E. RIEDLE: *Compact autocorrelator for the online measurement of tunable 10 femtosecond pulses*. Review Of Scientific Instruments, 75:2323–2327, 2004.
- [109] NOWOTNY, J. und M. REKAS: *Defect Structure, Electrical-Properties And Transport In Barium-Titanate*. Ceramics International, 20:213–275, 1994.
- [110] BEDNORZ, J. G. und K. A. MÜLLER: *Possible High-Tc Superconductivity In The Ba-La-Cu-O System*. Zeitschrift Für Physik B-Condensed Matter, 64:189–193, 1986.
- [111] KUSTERS, R.M., J. SINGLETON, D.A. KEEN, R. MCGREEVY und W. HAYES: *Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO₃*. Physica B: Condensed Matter, 155:362 – 365, 1989.
- [112] OHTOMO, A. und H. Y. HWANG: *A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface*. Nature, 427:423–426, 2004.
- [113] SANTANDER-SYRO, A. F., O. COPIE, T. KONDO, F. FORTUNA, S. PAILHES, R. WEHT, X. G. QIU, F. BERTRAN, A. NICOLAOU, A. TALEB-IBRAHIMI, P. LE FEVRE, G. HERRANZ, M. BIBES, N. REYREN, Y. APERTET, P. LECOEUR, A. BARTHELEMY und M. J. ROZENBERG: *Two-dimensional electron gas with universal subbands at the surface of SrTiO₃*. Nature, 469:189–193, 2011.
- [114] MANNHART, J. und D. G. SCHLOM: *Oxide Interfaces-An Opportunity for Electronics*. Science, 327:1607–1611, 2010.
- [115] WUL, B. M. und I.M. GOLDMAN. *Comptes Rendu (USSR)*, 46:139, 1945.
- [116] KÄNZIG, W.: *Space Charge Layer Near the Surface of a Ferroelectric*. Physical Review, 98:549–550, 1955.
- [117] MERZ, W. J.: *Switching Time In Ferroelectric BaTiO₃ And Its Dependence On Crystal Thickness*. Journal Of Applied Physics, 27:938–943, 1956.

- [118] DROUGARD, M. E. und R. LANDAUER: *On The Dependence Of The Switching Time Of Barium Titanate Crystals On Their Thickness*. Journal Of Applied Physics, 30:1663–1668, 1959.
- [119] ZHOU, C. und D. M. NEWNS: *Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors*. Journal Of Applied Physics, 82:3081–3088, 1997.
- [120] ALPAY, S. P., I. B. MISIRLIOGLU, V. NAGARAJAN und R. RAMESH: *Can interface dislocations degrade ferroelectric properties?* Applied Physics Letters, 85:2044–2046, 2004.
- [121] STENGEL, M. und N. A. SPALDIN: *Origin of the dielectric dead layer in nanoscale capacitors*. Nature, 443:679–682, 2006.
- [122] LEBIHAN, R.: *Observation de la surface de cristaux de titanate de baryum au microscope à photoémission*. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences B, 275:29–32, 1972.
- [123] MAUSSION, M. und R. LEBIHAN: *Study Of Surface And Domain-Structure Of Pure And Doped Batio₃ Crystals By Auger-Electron Spectroscopy And Scanning Electron-Microscopy*. Ferroelectrics, 26:847–850, 1980.
- [124] LEBIHAN, R.: *Study Of Ferroelectric And Ferroelastic Domain Structures by Scanning Electron-Microscopy*. Ferroelectrics, 97:19–46, 1989.
- [125] ANTOSHIN, M. K. und G. V. SPIVAK: *SEM Observation of Effects of Temperature on Domain Structure of Ferroelectric Materials*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriy Fizicheskaya, 36:1901–1905, 1972.
- [126] SPIVAK, G. V. und M. K. ANTOSHIN: *Observation of Ferroelectric Domain Structures, Modulated by a Phase Transition, in a Scanning Electron Microscope*. Radio Engineering And Electronic Physics-Ussr, 16:1580–&, 1971.
- [127] KALININ, S. V. und D. A. BONNELL: *Characterization of ferroelectric Ba-TiO₃(100) surfaces by variable temperature scanning surface microscopy and piezoresponse imaging*. Mat Res Soc Symp Proc, 598:327–332, 2000.
- [128] KALININ, S. V. und D. A. BONNELL: *Local potential and polarization screening on ferroelectric surfaces*. Physical Review B, 63, 2001.
- [129] FECHNER, M., S. OSTANIN und I. MERTIG: *Effect of the surface polarization in polar perovskites studied from first principles*. Physical Review B, 77:094112, 2008.
- [130] NEUGEBAUER, J. und M. SCHEFFLER: *Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111)*. Physical Review B, 46:16067–16080, 1992.
- [131] HÖFER, A., M. FECHNER, K. DUNCKER, M. HÖLZER, I. MERTIG und W. WIDDRA: *Persistence of Surface Domain Structures for a Bulk Ferroelectric above T_C* . Phys. Rev. Lett., 108:087602, 2012.

- [132] YANG, W. C., B. J. RODRIGUEZ, A. GRUVERMAN und R. J. NEMANICH: *Polarization-dependent electron affinity of LiNbO₃ surfaces*. Applied Physics Letters, 85:2316–2318, 2004.
- [133] KRAUT, E. A., R. W. GRANT, J. R. WALDROP und S. P. KOWALCZYK: *Precise Determination Of The Valence-Band Edge In X-Ray Photoemission Spectra - Application To Measurement Of Semiconductor Interface Potentials*. Physical Review Letters, 44:1620–1623, 1980.
- [134] KRAUT, E. A., R. W. GRANT, J. R. WALDROP und S. P. KOWALCZYK: *Semiconductor Core-Level To Valence-Band Maximum Binding-Energy Differences - Precise Determination By X-Ray Photoelectron-Spectroscopy*. Physical Review B, 28:1965–1977, 1983.
- [135] WEMPLE, S. H.: *Polarization Fluctuations And Optical-Absorption Edge In BaTiO₃*. Physical Review B, 2:2679–&, 1970.
- [136] BÄUERLE, D., W. BRAUN, V. SAILE, G. SPRÜSSEL und E. E. KOCH: *Vacuum ultraviolet reflectivity and band structure of SrTiO₃ and BaTiO₃*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 29:179–184, 1978. 10.1007/BF01321179.
- [137] MATTHIAS, B. und A. VON HIPPEL: *Domain Structure And Dielectric Response Of Barium Titanate Single Crystals*. Physical Review, 73:1378–1384, 1948.
- [138] FORSBERGH, P. W.: *Domain Structures And Phase Transitions In Barium Titanate*. Physical Review, 76:1187–1201, 1949.
- [139] MERZ, W. J.: *Domain Formation And Domain Wall Motions In Ferroelectric BaTiO₃ Single Crystals*. Physical Review, 95:690–698, 1954.
- [140] LITTLE, E. A.: *Dynamic behavior of domain walls in barium titanate*. Physical Review, 98:978–984, 1955.
- [141] NAKAGAWA, T. und T. YOKOYAMA: *Magnetic circular dichroism near the Fermi level*. Physical Review Letters, 96, 2006.
- [142] SCHUPPLER, S., N. FISCHER, T. FAUSTER und W. STEINMANN: *Bichromatic 2-Photon Photoemission Spectroscopy Of Image Potential States On Ag(100)*. Applied Physics A-Materials Science & Processing, 51:322–326, 1990.
- [143] BERGLUND, C. N. und W. E. SPICER: *Photoemission Studies Of Copper + Silver - Experiment*. Physical Review A-General Physics, 136:1044–1064, 1964.
- [144] PONTIUS, N., V. SAMETOGLU und H. PETEK: *Simulation of two-photon photoemission from the bulk sp-bands of Ag(111)*. Physical Review B, 72, 2005.
- [145] FILIPPETTI, A. und N. A. SPALDIN: *Strong-correlation effects in Born effective charges*. Physical Review B, 68, 2003.

- [146] SCHÖNHENSE, G.: *Circular-Dichroism And Spin Polarization In Photoemission From Adsorbates And Nonmagnetic Solids*. Physica Scripta, T31:255–275, 1990.
- [147] KALININ, S. V. und D. A. BONNELL: *Effect of phase transition on the surface potential of the BaTiO₃ (100) surface by variable temperature scanning surface potential microscopy*. Journal Of Applied Physics, 87:3950–3957, 2000.
- [148] KALININ, SERGEI V. und DAWN A. BONNELL: *Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces*. Phys. Rev. B, 65:125408, 2002.
- [149] GRUVERMAN, A. und S. KALININ: *Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics*. Journal of Materials Science, 41:107–116, 2006. 10.1007/s10853-005-5946-0.
- [150] SOERGEL, ELISABETH: *Piezoresponse force microscopy (PFM)*. Journal of Physics D: Applied Physics, 44:464003, 2011.
- [151] HAENI, J. H., P. IRVIN, W. CHANG, R. UECKER, P. REICHE, Y. L. LI, S. CHOUDHURY, W. TIAN, M. E. HAWLEY, B. CRAIGO, A. K. TAGANTSEV, X. Q. PAN, S. K. STREIFFER, L. Q. CHEN, S. W. KIRCHOEFER, J. LEVY und D. G. SCHLOM: *Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃*. Nature, 430:758–761, 2004.
- [152] EGLITIS, R I und DAVID VANDERBILT: *Ab initio calculations of BaTiO₃ and PbTiO₃ (001) and (011) surface structures*. Physical Review B, 76:155439, 2007.
- [153] MEYERHEIM, H. L., F. KLIMENTA, A. ERNST, K. MOHSENI, S. OSTANIN, M. FECHNER, S. PARIHAR, I. V. MAZNICHENKO, I. MERTIG und J. KIRSCHNER: *Structural Secrets of Multiferroic Interfaces*. Physical Review Letters, 106:087203, 2011.
- [154] LANDAU, L. und E. LIFSHITZ: *On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies*. Phys. Zeitsch. der Sow., 8:153–169, 1935.
- [155] KITTEL, C.: *Theory Of The Structure Of Ferromagnetic Domains In Films And Small Particles*. Physical Review, 70:965–971, 1946.
- [156] KITTEL, C.: *Physical Theory Of Ferromagnetic Domains*. Reviews Of Modern Physics, 21:541–583, 1949.
- [157] MITSUI, T. und J. FURUICHI: *Domain Structure Of Rochelle Salt And KH₂PO₄*. Physical Review, 90(2):193–202, 1953.
- [158] MIGUEL, J., J. SANCHEZ-BARRIGA, D. BAYER, J. KURDE, B. HEITKAMP, M. PIANTEK, F. KRONAST, M. AESCHLIMANN, H. A. DUERR und W. KUCH: *Time-resolved magnetization dynamics of cross-tie domain walls in permalloy microstructures*. Journal Of Physics-Condensed Matter, 21:496001, 2009.

- [159] MIGUEL, J., M. BERNIEN, D. BAYER, J. SANCHEZ-BARRIGA, F. KRONAST, M. AESCHLIMANN, H. A. DURR und W. KUCH: *A new sample holder for laser-excited pump-probe magnetic measurements on a Focus photoelectron emission microscope*. Review Of Scientific Instruments, 79, 2008.
- [160] SCHILLING, A., T. B. ADAMS, R. M. BOWMAN, J. M. GREGG, G. CATALAN und J. F. SCOTT: *Scaling of domain periodicity with thickness measured in BaTiO₃ single crystal lamellae and comparison with other ferroics*. Physical Review B, 74:024115, 2006.
- [161] THOLE, B. T., G. VAN DER LAAN und G. A. SAWATZKY. *Physical Review Letters*, 55:2086, 1985.
- [162] LAAN, G. VAN DER, B. T. THOLE, G. A. SAWATZKY, J. B. GOEDKOOP, J. C. FUGGLE, J-M. ESTEVA, R. KARNATAK, J. P. REMEIKA und H. A. DABKOWSKA: *Experimental proof of magnetic x-ray dichroism*. Phys. Rev. B, 34:6529–6531, 1986.
- [163] SCHÜTZ, G., W. WAGNER, W. WILHELM, P. KIENLE, R. ZELLER, R. FRAHM und G. MATERLIK: *Absorption Of Circularly Polarized X-Rays In Iron*. Physical Review Letters, 58:737–740, 1987.
- [164] STÖHR, J., A. SCHOLL, T. J. REGAN, S. ANDERS, J. LÜNING, M. R. SCHEINFELD, H. A. PADMORE und R. L. WHITE: *Images of the Antiferromagnetic Structure of a NiO(100) Surface by Means of X-Ray Magnetic Linear Dichroism Spectromicroscopy*. Physical Review Letters, 83:1862–1865, 1999.
- [165] HENK, J, T SCHEUNEMANN, S V HALILOV und R FEDER: *Magnetic dichroism and electron spin polarization in photoemission: analytical results*. Journal of Physics: Condensed Matter, 8:47, 1996.
- [166] KUCH, W. und C. M. SCHNEIDER: *Magnetic dichroism in valence band photoemission*. Reports on Progress in Physics, 64:147, 2001.
- [167] MARX, G. K. L., H. J. ELMERS und G. SCHÖNHENSE: *Magneto-optical Linear Dichroism in Threshold Photoemission Electron Microscopy of Polycrystalline Fe Films*. Phys. Rev. Lett., 84:5888–5891, 2000.
- [168] WEBER, N. B., C. BETHKE und F. U. HILLEBRECHT: *Imaging of antiferromagnetic domains at the NiO(100) surface by linear dichroism in near UV photoemission microscopy*. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, 226:1573–1576, 2001.
- [169] VANVEGHEL, M. G. A. und P. A. ZEIJLMANS VAN EMMICHOVEN: *Antiferromagnetic contrast in NiO (001) studied with threshold photoemission electron microscopy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 311:565–577, 2007.
- [170] CHIANG, C. K., JR. FINCHER, C. R., Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU und ALAN G. MACDIARMID: *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Phys. Rev. Lett., 39:1098–1101, 1977.

- [171] WITTE, G. und C. WÖLL: *Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics*. Journal Of Materials Research, 19:1889–1916, 2004.
- [172] FUJIMOTO, H., U. NAGASHIMA, H. INOKUCHI, K. SEKI, Y. CAO, H. NAKAHARA, J. NAKAYAMA, M. HOSHINO und K. FUKUDA: *Ultraviolet Photoemission-Study Of Oligothiophenes - Pi-Band Evolution And Geometries*. Journal Of Chemical Physics, 92:4077–4092, 1990.
- [173] HEIMEL, G. und N. KOCH: *Molecular Orientation Dependence of the Ionization Energy of Pentacene in Thin Films*, Kapitel C Energy Level Alignment and Charge Transfer, Seiten 141–145. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [174] THOMPSON, B. C. und J. M. J. FRECHET: *Organic photovoltaics - Polymer-fullerene composite solar cells*. Angewandte Chemie-International Edition, 47:58–77, 2008.
- [175] HERINGDORF, F. J. MEYER ZU, M. C. REUTER und R. M. TROMP: *Growth dynamics of pentacene thin films*. Nature, 412:517–20, 2001.
- [176] MARCHETTO, H., U. GROH, T. SCHMIDT, R. FINK, H. J. FREUND und E. UMBACH: *Influence of substrate morphology on organic layer growth: PT-CDA on Ag(111)*. Chemical Physics, 325:178–184, 2006.
- [177] BUCKANIE, N. M. und F.-J. MEYER ZU HERINGDORF: *Photoemission electron microscopy study of anthracene growth on Si(111)*. Surface Science, 601:1701–1704, 2007.
- [178] FLEMING, A. J., F. P. NETZER und M. G. RAMSEY: *Nucleation and 3D growth of para-sexiphenyl nanostructures from an oriented 2D liquid layer investigated by photoemission electron microscopy*. Journal Of Physics-Condensed Matter, 21:445003, 2009.
- [179] HLAWACEK, G., F. S. KHOKHAR, R.L VAN GASTEL, B. POELSEMA und C. TEICHERT: *Smooth Growth of Organic Semiconductor Films on Graphene for High-Efficiency Electronics*. Nano Letters, 11:333–337, 2011.
- [180] SALANECK, W.R, C.R WU, J.O NILSSON und J.L BRÉDAS: *UHV-compatible processing of conducting polymers: Polythiophene*. Synthetic Metals, 21:57 – 61, 1987.
- [181] BAUMGÄRTNER, K. M., M. VOLMER-UEBING, J. TABORSKI, P. BÄUERLE und E. UMBACH: *Adsorption and Polymerization of Thiophene on a Ag(111) Surface*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 95:1488–1495, 1991.
- [182] RAZA, H., P.L. WINCOTT, G. THORNTON, R. CASANOVA und A. RODRIGUEZ: *X-ray and electron beam modification of thiophene overlayers on TiO₂(100)1x1 and 1x3*. Surface Science, 390:256 – 260, 1997.

- [183] HERNANDEZ, J. E., H. AHN und J. E. WHITTEN: *X-ray and Electron Induced Oligomerization of Condensed 3-Hexylthiophene*. The Journal of Physical Chemistry B, 105:8339–8344, 2001.
- [184] NAMBU, A, H KONDOH, I NAKAI, K AMEMIYA und T OHTA: *Film growth and X-ray induced chemical reactions of thiophene adsorbed on Au(111)*. Surface Science, 530:101 – 110, 2003.
- [185] VÄTERLEIN, P., M. SCHMELZER, J. TABORSKI, T. KRAUSE, F. VICZIAN, M. BÄSSLER, R. FINK, E. UMBACH und W. WURTH: *Orientation and bonding of thiophene and 2,2-bithiophene on Ag(111): a combined near edge extended X-ray absorption fine structure and Xalpha-scattered-wave study*. Surface Science, 452:20 – 32, 2000.
- [186] MURR, J. und C. ZIEGLER: *Interaction of Na with sexithiophene thin films*. Physical Review B, 57:7299–7304, 1998.
- [187] KOCH, N., G. HEIMEL, J. S. WU, E. ZOJER, R. L. JOHNSON, J. L. BREDAS, K. MULLEN und J. P. RABE: *Influence of molecular conformation on organic/metal interface energetics*. Chemical Physics Letters, 413:390–395, 2005.
- [188] SCHWIEGER, T., X. LIU, H. PEISERT, B. ADOLPHI, N. KIRIY und M. KNUPFER: *Electronic properties of interfaces between different sexithiophenes and gold*. Journal Of Applied Physics, 97:123712, 2005.
- [189] IVANCO, J., T. HABER, J.R. KRENN, F.P. NETZER, R. RESEL und M.G. RAMSEY: *Sexithiophene films on ordered and disordered TiO₂(110) surfaces: Electronic, structural and morphological properties*. Surface Science, 601:178 – 187, 2007.
- [190] HERINGDORF, F.-J. MEYER ZU, M.C. REUTER und R.M. TROMP: *The nucleation of pentacene thin films*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 78:787–791, 2004.
- [191] HERINGDORF, F.-J. MEYER ZU: *The application of low energy electron microscopy and photoemission electron microscopy to organic thin films*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20:184007, 2008.
- [192] HOROWITZ, G., S. ROMDHANE, H. BOUCHRIHA, P. DELANNOY, J-L. MONGE, F. KOUKI und P. VALAT: *Optoelectronic properties of sexithiophene single crystals*. Synthetic Metals, 90:187 – 192, 1997.
- [193] TAVAZZI, S., D. BESANA, A. BORGHESI, F. MEINARDI, A. SASSELLA und R. TUBINO: *Influence of molecular arrangement and morphology on optical spectra of oligothiophene heterostructures grown by organic molecular-beam deposition*. Phys. Rev. B, 65:205403, 2002.
- [194] MARKS, R. N., M. MUCCINI, E. LUNEDI, R. H. MICHEL, M. MURGIA, R. ZAMBONI, C. TALIANI, G. HOROWITZ, F. GARNIER, M. HOPMEIER, M. OESTREICH und R. F. MAHRT: *Disorder influenced optical properties of*

- alpha-sexithiophene single crystals and thin evaporated films*. Chemical Physics, 227:49 – 56, 1998.
- [195] HAMMER, R.: *Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie von 6T*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [196] BLÄTTERMANN, A.: *Femtosekunden-Elektronendynamik unbesetzter Zustände von Sexithiophen auf einer Ag (001) Oberfläche*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2010.
- [197] WHITTEN, J.E. und R. GOMER: *Electron impact on benzene layers on W(110)*. Surface Science, 347:280 – 288, 1996.
- [198] CHEN, M. S. und D. W. GOODMAN: *The Structure of Catalytically Active Gold on Titania*. Science, 306:252–255, 2004.
- [199] GENIES, E.M., G. BIDAN und A.F. DIAZ: *Spectroelectrochemical study of polypyrrole films*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 149:101 – 113, 1983.
- [200] RONCALI, J.: *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. Chemical Reviews, 92:711–738, 1992.
- [201] FUJITSUKA, M., T. SATO, H. SEGAWA und T. SHIMIDZU: *Photochemical polymerization of oligothiophene and dithienothiophene*. Synthetic Metals, 69:309 – 310, 1995.
- [202] YAGCI, Y., F. YILMAZ, S. KIRALP und L. TOPPARE: *Photoinduced Polymerization of Thiophene Using Iodonium Salt*. Macromolecular Chemistry and Physics, 206:1178–1182, 2005.
- [203] YAGCI, Y., S. JOCKUSCH und N. J. TURRO: *Mechanism of Photoinduced Step Polymerization of Thiophene by Onium Salts: Reactions of Phenyliodonium and Diphenylsulfonium Radical Cations with Thiophene*. Macromolecules, 40:4481–4485, 2007.
- [204] LIPTON-DUFFIN, J. A., O. IVASENKO, D. F. PEREPICHKA und F. ROSEI: *Synthesis of Polyphenylene Molecular Wires by Surface-Confined Polymerization*. Small, 5:592–597, 2009.
- [205] BREITMAIER, E. und G. JUNG: *Organische Chemie I*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978.
- [206] BISCARINI, F., R. ZAMBONI, P. SAMORI, P. OSTOJA und C. TALIANI: *Growth of conjugated oligomer thin films studied by atomic-force microscopy*. Phys. Rev. B, 52:14868–14877, 1995.
- [207] BISCARINI, F., P. SAMORÀ, O. GRECO und R. ZAMBONI: *Scaling Behavior of Anisotropic Organic Thin Films Grown in High Vacuum*. Phys. Rev. Lett., 78:2389–2392, 1997.

- [208] KANKATE, L., F. BALZER, H. NIEHUS und H.-G. RUBAHN: *Organic nanofibers from thiophene oligomers*. Thin Solid Films, 518:130 – 137, 2009.
- [209] ANDREEV, A., G. MATT, C. J. BRABEC, H. SITTER, D. BADT, H. SEYRINGER und N. S. SARICIFTCI: *Highly Anisotropically Self-Assembled Structures of para-Sexiphenyl Grown by Hot-Wall Epitaxy*. Advanced Materials, 12:629–633, 2000.
- [210] YANAGI, H. und T. MORIKAWA: *Self-waveguided blue light emission in p-sexiphenyl crystals epitaxially grown by mask-shadowing vapor deposition*. Applied Physics Letters, 75:187–189, 1999.
- [211] MAIMAN, T. H.: *Stimulated Optical Radiation In Ruby*. Nature, 187:493–494, 1960.
- [212] FORK, R. L., B. I. GREENE und C. V. SHANK: *Generation Of Optical Pulses Shorter Than 0.1 Psec By Colliding Pulse Mode-Locking*. Applied Physics Letters, 38:671–672, 1981.
- [213] ECHENIQUE, P. M. und J. B. PENDRY: *Existence And Detection Of Rydberg States At Surfaces*. Journal Of Physics C-Solid State Physics, 11:2065–2075, 1978.
- [214] GIESEN, K., F. HAGE, F. J. HIMPSEL, H. J. RIESS und W. STEINMANN: *2-Photon Photoemission Via Image-Potential States*. Physical Review Letters, 55:300–303, 1985.
- [215] STRAUB, D. und F. J. HIMPSEL: *Identification Of Image-Potential Surface-States On Metals*. Physical Review Letters, 52:1922–1924, 1984.
- [216] DOSE, V., W. ALTMANN, A. GOLDMANN, U. KOLAC und J. ROGOZIK: *Image-Potential States Observed By Inverse Photoemission*. Physical Review Letters, 52:1919–1921, 1984.
- [217] HÖFER, U., I. L. SHUMAY, C. REUSS, U. THOMANN, W. WALLAUER und T. FAUSTER: *Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces*. Science, 277:1480–1482, 1997.
- [218] FAUSTER, T. und W. STEINMANN: *Two-photon photoemission spectroscopy of image states*. Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research (Ed: P. Halevi, Elsevier 2005), 2:347–411, 1994.
- [219] ECHENIQUE, P.M., R. BERNDT, E.V. CHULKOV, TH. FAUSTER, A. GOLDMANN und U. HÖFER: *Decay of electronic excitations at metal surfaces*. Surface Science Reports, 52:219 – 317, 2004.
- [220] GÜDDE, J. und U. HÖFER: *Femtosecond time-resolved studies of image-potential states at surfaces and interfaces of rare-gas adlayers*. Progress in Surface Science, 80:49 – 91, 2005.

- [221] KUBO, A., Y. S. JUNG, H. K. KIM und H. PETEK: *Femtosecond microscopy of localized and propagating surface plasmons in silver gratings*. Journal Of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics, 40:S259–S272, 2007.
- [222] BAYER, D., C. WIEMANN, O. GAIER, M. BAUER und M. AESCHLIMANN: *Time-Resolved 2PPE and Time-Resolved PEEM as a Probe of LSP's in Silver Nanoparticles*. Journal Of Nanomaterials, 2008.
- [223] DUNCKER, K., M. KIEL und W. WIDDRA: *Parallel-Momentum-Resolved Lifetimes of Image Potential States at a Ag(001) Surface - Direct Measurement with Time-Resolved 2PPE*. to be published.
- [224] ALTMANN, W., V. DOSE und A. GOLDMANN: *Momentum-Resolved Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy Of Silver Surfaces*. Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter, 65:171–180, 1986.
- [225] SHUMAY, I. L., U. HÖFER, U. THOMANN, W. WALLAUER und T. FAUSTER: *Lifetimes of image-potential states on Cu(100) and Ag(100) measured by femtosecond time-resolved two-photon photoemission*. Physical Review B, 58:13974–13981, 1998.
- [226] BERTHOLD, W., J. GÜDDE, P. FEULNER und U. HÖFER: *Resonant interband scattering of image-potential states*. Applied Physics B-Lasers And Optics, 73:865–868, 2001.
- [227] BERTHOLD, W., U. HÖFER, P. FEULNER, E. V. CHULKOV, V. M. SILKIN und P. M. ECHENIQUE: *Momentum-resolved lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Physical Review Letters, 88, 2002.
- [228] REUSS, C., I. L. SHUMAY, U. THOMANN, M. KUTSCHERA, M. WEINELT, T. FAUSTER und U. HOFER: *Control of the dephasing of image-potential states by CO adsorption on Cu(100)*. Physical Review Letters, 82:153–156, 1999.
- [229] WEINELT, M., C. REUSS, M. KUTSCHERA, U. THOMANN, I. L. SHUMAY, T. FAUSTER, U. HOFER, F. THEILMANN und A. GOLDMANN: *Decay and dephasing of image-potential states due to surface defects and disorder*. Applied Physics B-Lasers And Optics, 68:377–381, 1999.
- [230] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Lehrbuch der theoretischen Physik - Klassische Feldtheorie*. Akademie Verlag Berlin, 1992.
- [231] ZHU, X. Y.: *Electronic structure and electron dynamics at molecule-metal interfaces: implications for molecule-based electronics*. Surface Science Reports, 56:1–83, 2004.
- [232] LINDSTROM, C. D. und X. . Y. ZHU: *Photoinduced electron transfer at molecule-metal interfaces*. Chemical Reviews, 106:4281–4300, 2006.

- [233] CINCHETTI, M., K. HEIMER, J-P. WUSTENBERG, O. ANDREYEV, M.L BAUER, S. LACH, C. ZIEGLER, Y.I GAO und M. AESCHLIMANN: *Determination of spin injection and transport in a ferromagnet/organic semiconductor heterojunction by two-photon photoemission*. Nature Materials, 8:115–119, 2009.
- [234] VARENE, E., I. MARTIN und P. TEGEDER: *Optically Induced Inter- and Intrafacial Electron Transfer Probed by Two-Photon Photoemission: Electronic States of Sexithiophene on Au(111)*. Journal Of Physical Chemistry Letters, 2:252–256, 2011.
- [235] VREJOIU, I., M. ALEXE, D. HESSE und U. GOESELE: *Functional Perovskites - From Epitaxial Films to Nanostructured Arrays*. Advanced Functional Materials, 18:3892–3906, 2008.
- [236] KIM, Y., I. VREJOIU, D. HESSE und M. ALEXE: *Reversible plasma switching in epitaxial BiFeO(3) thin films*. Applied Physics Letters, 96:202902, 2010.
- [237] WANG, J., J. B. NEATON, H. ZHENG, V. NAGARAJAN, S. B. OGALE, B. LIU, D. VIEHLAND, V. VAITHYANATHAN, D. G. SCHLOM, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN, K. M. RABE, M. WUTTIG und R. RAMESH: *Epitaxial BiFeO3 multiferroic thin film heterostructures*. Science, 299:1719–1722, 2003.
- [238] LIDE, DAVID R. (Herausgeber): *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2004.

Abkürzungsverzeichnis

1PPE	Ein-Photon-Photoemission
2PPE	Zwei-Photonen-Photoemission
6T	Sexithiophen
AR	Angle-resolved
BBO	β -Bariumborat
FIB	Focused Ion Beam
FOV	Field Of View
FWHM	Full Width Half Maximum
IPS	Image Potential State
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
ML	Monolage
NOPA	Non-collinear Optical Parametric Amplifier
PEEM	Photoemissionselektronenmikroskop/-ie
PLD	Pulsed Laser Deposition
PFM	Piezoresponse Force Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHG	Second Harmonic Generation
SSPM	Scanning Surface Potential Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
THG	Third Harmonic Generation
<i>tr</i>-PEEM	time-resolved PEEM
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy
w. E.	willkürliche Einheiten
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism
XMLD	X-ray Magnetic Linear Dichroism
XPEEM	X-ray PEEM
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich gemäß §5, Abs. 2b der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vom 9.11.2004, die vorliegende Dissertation

Laser-angeregte Photoemissions-Elektronenmikroskopie an oxidischen Oberflächen

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

Halle (Saale), den 15. März 2012

Anke Höfer

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Anke Höfer
Geburtsdatum: 14.01.1984
Geburtsort: Ilmenau
Familienstand: ledig

Ausbildung

seit 04/2008 Promotionsstudium in der Fachgruppe Oberflächenphysik (Prof. Dr. W. Widdra) am Institut für Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

11/2007-03/2008 Stipendiatin der "Erlangen Graduate School in Advanced Optical Technologies" am Institut für Medizinische Physik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

11/2007 Diplom Medizinische Physik

2002-2007 Studium der Medizinischen Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

06/2002 Abitur

1998-2002 Besuch des staatlichen Gymnasiums "Goetheschule" Ilmenau

1994-1998 Besuch des staatlichen Gymnasiums "Am Lindenberg" Ilmenau

1990-1994 Besuch der staatlichen Grundschule Langewiesen

Halle (Saale), den 15. März 2012

Publikationsliste

1. A. HÖFER, M. FECHNER, K. DUNCKER, M. HÖLZER, I. MERTIG UND W. WIDDRA:
Persistence of Surface Domain Structures for a Bulk Ferroelectric above T_C
Physical Review Letters **108**, 087602 (2012)
2. A. HÖFER, K. DUNCKER, M. KIEL, S. FÖRSTER UND W. WIDDRA:
Laser-excited PEEM using a fully tunable fs-laser system
IBM Journal of Research and Development **55**, 4:1 (2011)
3. A. HÖFER, K. DUNCKER, M. KIEL, S. WEDEKIND UND W. WIDDRA:
Adsorption of α -sexithiophene on Au(001): Molecule-induced partial lifting of the substrate reconstruction
Physical Review B **83**, 075414 (2011)
4. K. DUNCKER, M. KIEL, A. HÖFER UND W. WIDDRA:
Commensurate surface structures and concerted cis-trans-isomerization within ordered monolayers of α -sexithiophene on Ag(001)
Physical Review B **77**, 155423 (2008)

Danksagung

"Leider lässt sich eine wahrhafte Dankbarkeit mit Worten nicht ausdrücken."

Trotz dieser von Johann Wolfgang von Goethe geäußerten Einsicht möchte ich versuchen mich an dieser Stelle bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, zu bedanken. Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolf Widdra, der es mir ermöglichte mit dem Laser-PEEM spannenden physikalischen Fragestellungen nachzugehen. Er war gern zu intensiven Diskussionen von experimentellen Problemen und von Ergebnissen bereit, so dass zielstrebig die nächsten Schritte in Angriff genommen werden konnten. Außerdem danke ich ihm für sein Engagement bei der Beschaffung finanzieller Mittel, so dass stets Erweiterungen des Experiments möglich waren. Neben der Unterstützung in der Forschung bedanke ich mich außerdem für das mir entgegengebrachte Vertrauen in der Lehre tätig zu sein und an einer Workshop-Organisation mitzuwirken. Das waren für mich lehrreiche Erfahrungen, die ich nicht missen möchte.

Für das angenehme Arbeitsklima und die Selbstverständlichkeit sich gegenseitig zu helfen, danke ich der gesamten Gruppe "Oberflächen- und Grenzflächenphysik". Dabei gilt mein Dank im Speziellen Dr. Klaus Duncker, der mich mit unserem Lasersystem vertraut machte. Dr. Stefan Förster danke ich, dass er mir schrittweise die Bedienung und Reparatur der gemeinsam genutzten UHV-Anlage erklärte. Die Abstimmung unserer Experimente aufeinander war immer unkompliziert. Mein tief empfundener Dank gilt Dr. Mario Kiel aus vielerlei Hinsicht. Im Labor stand er gern mit Rat und Tat bei Problemen zur Seite und auch die Aufteilung der kostbaren Laser-Messzeit erfolgte immer reibungslos. Außerdem danke ich ihm dafür, dass es ihm oftmals gelang meine verworrenen Gedanken zu ordnen. In den gemeinsamen Diskussionen habe ich viel gelernt - sowohl aus Sicht der Physik als auch bei Fragen des Alltags.

Mein spezieller Dank ist an Ralf Kulla gerichtet, der mit großer Sorgfalt Lösungen für scheinbar unlösbare technische Probleme fand. Bei der gemeinsamen Arbeit brachte er mir die UHV-Technik und die Eigenschaften unterschiedlicher Werkstoffe näher. Stellvertretend für die mechanische und elektronische Werkstatt danke ich den beiden Meistern Herrn Büttner und Herrn Schmetzdorf für die profes-

sionelle Umsetzung unserer Wünsche. Auch wenn man kurz vor Feierabend nochmal schnell etwas brauchte...

Für interessante fachliche Diskussionen möchte ich auch Dr. Aimo Winkelmann danken, der mein Mentor im Rahmen der International Max Planck Research School war. Desweiteren danke ich Prof. Dr. Wolfgang Binder und Dr. Karl-Michael Schindler für die gemeinsame Erarbeitung möglicher Reaktionen an organisch-metallischen Grenzflächen. Dies war ein für mich sehr lehrreicher Exkurs in die Welt der Chemie. Bei Dr. Cheng-Tien Chiang bedanke ich mich für seine Ausdauer mit mir Symmetriefragen der Photoemission zu erörtern. Für das gewissenhafte Lektorat dieser Arbeit danke ich Prof. Dr. Wolf Widdra, Dr. Klaus Meinel, Dr. Mario Kiel und Dr. Stefan Förster.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Freund Martin Sander. Mit großer Geduld hat er zugehört, wenn ich von Problemen, die mich gerade beschäftigten, berichtete. Dieses Ordnen der Gedanken hat oftmals sehr geholfen, anschließend abschalten zu können. Außerdem gelang es ihm mich viele Dinge lockerer sehen zu lassen. Für seinen bedingungslosen Rückhalt danke ich ihm.

Abschließend möchte ich auch meiner Familie dafür Danke sagen, dass sie mir das Physikstudium ermöglichte und somit einen wesentlichen Grundstein für diese Arbeit legte. Danke, dass ihr stets an mich geglaubt habt.