

Mikroskopische Untersuchung der ferroelektrischen
Elektronenemission von der freien Oberfläche von
Triglyzinsulfat

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor Rerum Naturalium“
am Fachbereich für Physik der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Diplom-Physiker Martin Juhani Klais

Auslegefrist: 21. Juli 2005 – 5. August 2005
Tag der mündlichen Prüfung: 15. September 2005

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Visualization of Field Induced Ferroelectric Electron Emission from TGS Using EEM

M. Klais, D. Averty, H.W. Gundel und G. Schönhense, **Applied Physics A 78 (2004)67-72**

Visualisation de l'émission ferroélectrique à partir de TGS par microscopie électronique à émission (EEM emission electron microscope)

M. Klais, **Rapport de diplôme d'études approfondies (1998)**

Energy-Resolved Analysis of Ferroelectric Electron Emission from TGS using Emission Electron Microscopy

M. Klais, H.W. Gundel and G. Schönhense, **Applied Physics A 80 (2005)545-549**

Elektronenemission von der freien Oberfläche von Ferroelektrika

M. Klais, G. Schönhense und H.W. Gundel, **Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 26. März bis 30. März 2001, Hamburg** (Vortrag)

Electron emission microscopy used to observe intrinsic emission from the surface of ferroelectrics

M. Klais, G. Schönhense und H.W. Gundel, **Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, 7. bis 12. September 2001, Innsbruck** (Poster)

Energieverteilung der ferroelektrischen Elektronenemission von der freien Oberfläche von TGS

M. Klais, H.W. Gundel und G. Schönhense, **Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 08. März bis 12. März 2004, Regensburg** (Vortrag)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methodisches	4
2.1	Der Zylindrische Sektoranalysator	5
2.2	Prinzipieller Aufbau des Emissions-Elektronenmikroskops	6
2.3	Der ortsabbildende Delayline-Detektor	9
2.4	Der Gegenfeldanalysator	12
3	Theorie der ferroelektrischen Emission	14
3.1	Historisches	14
3.2	Eigenschaften eines Ferroelektrikums	15
3.3	Triglyzinsulfat	19
3.4	Phänomenologisches Modell	21
3.4.1	Ferroelektrische Elektronenemission bei geringen Intensitäten	24
3.4.2	Schnelles Schalten der spontanen Polarisierung	27
3.4.3	Plasma-unterstützte Emission	30
3.4.4	Plasma-Erzeugung in Dielektrika	31
3.4.5	Weitere Interpretationen	32
4	Probenpräparation und Charakterisierung	33
4.1	Probenpräparation	33
4.2	Elektrische Charakterisierung, dynamische Limitierung	35
4.3	Domänenabbildung	39
5	Mikroskopische Untersuchung der FEE	42
5.1	Ortsaufgelöste Beobachtung der FEE	42
5.1.1	Untersuchungen für verschiedene Elektrodengeometrien	42
5.1.2	Abhängigkeit der FEE von der Spannung	47

5.1.3	Temperaturabhängige Beobachtung der ferroelektrischen Elektronenemission	50
5.2	Integrales Energiespektrum der FEE	53
5.3	Energie- und orts aufgelöste Beobachtungen	55
5.4	Zeit- und orts aufgelöste Beobachtungen	60
6	Zusammenfassung und Ausblick	64
A	Detailaufbau und Montagehinweise zum RFA	69
B	Weitere zeitaufgelöste Ergebnisse	71
C	Diskussion der Auflösung mit und ohne Energiefilter	74
	Danksagung	76
	Eigene Publikationen	77
	Literaturverzeichnis	82

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Entdeckung der Ferroelektrizität 1920 durch Valášek nahm das wissenschaftliche Interesse an diesen Materialien auf Grund von unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften stetig zu. Die erste Anwendung erfuhren die Ferroelektrika im Bereich von Ultraschallerzeugung und -nachweis. Ein weiteres Anwendungsgebiet der Ferroelektrika ergibt sich aus ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten für die Halbleiterindustrie (hohe Kapazitäten bei geringer Baugröße), auch wenn hier die Auswahl in der Regel durch die verwendeten Materialien auf bleifreie Verbindungen beschränkt bleibt. Hierdurch wurde die Entwicklung in der Produktion von Dünnschichten stark vorangetrieben.

Seit der Entdeckung der Elektronenemission von der freien Oberfläche mit hohen Emissionsströmen 1989 durch Riege, Handerek, Zioutas und Gundel gelten Ferroelektrika als potentielle Emittter für flache Bildschirme sowie andere gepulste Elektronenquellen für Teilchenbeschleuniger.

In dieser Arbeit sollte das Phänomen der Elektronenemission von der freien Oberfläche von Triglyzinsulfat (TGS) im Emissions-Elektronenmikroskop beobachtet werden. Erste ortsaufgelöste Messungen wurden von Rosenman et al. durchgeführt, indem anstelle einer Elektrode auf die Oberfläche des Ferroelektrikums eine Vielkanalplatte aufgelegt wurde [Ros74]. Diese Beobachtung stellt jedoch eine komplett andere Geometrie dar, als diejenige mit welcher man hohen Intensitäten erreicht. Riege et al. [Rie94] beobachteten die Emission einer strukturierten Elektrode einer PLZT-Keramik mit einem Leuchtschirm direkt vor der Elektrode quasi zeitaufgelöst mit einer ultraschnellen CCD-Kamera.

Zur Untersuchung des Phänomens kamen sowohl Einkristalle, Keramiken als auch dünne Schichten zum Einsatz. Dabei hat sich gezeigt, dass die Intensität mit zunehmender Dielektrizitätskonstante zunimmt. Daher scheinen Blei-Zirkonat-Titanate besonders vielversprechend. Andererseits ist die theoretische Beschreibung dieser meist nur als Keramik vorliegenden Proben äußerst problematisch. Triglyzinsulfat hat sich als Modellsubstanz etabliert, da es nur eine Polarisationsachse

im Kristall aufweist und entlang dieser 180° Domänen ausgebildet. Zudem handelt es sich bei dem Phasenübergang um einen zweiten Ordnung. Triglyzinsulfat kann verhältnismäßig leicht als großer Einkristall hergestellt werden. Als nachteilig für die Intensität hat sich die geringe Dielektrizitätskonstante herausgestellt, sowie die recht langen Schaltzeiten, die im Vergleich zu den Blei-Zirkonat-Titanat-Keramiken (PZT) um einen Faktor 10 bis 1000 höher liegen ($2 \mu\text{s}$ bei einem TGS-Einkristall, einige ns bei dünnen Schichten von PLZT). Andererseits hat TGS ein um einen Faktor 10 geringeres Koerzitivfeld, was die notwendigen Schaltspannungen um diesen Faktor reduziert.

Dünne Schichten sind für die technische Entwicklung interessant, da man von den geringen Spannungen für das Schalten profitieren kann. Die Entwicklung der ferroelektrischen Dünnschichten wurde vor allem von nicht-flüchtigen Speichern, den FERAM's vorangetrieben. In der Praxis zeigte sich bislang, dass man von dünnen Schichten keine hohen Intensitäten erzielen kann. Aus diesem Grund und, da in der Zwischenzeit vielversprechende Ansätze mit Mikro-Feldemittern und Nanoröhren entwickelt wurden, ging das Interesse Mitte der 90-er Jahre an den ferroelektrischen Emitttern für die Produktion von flachen Bildschirmen zurück. Nachdem sich aber bei diesen alternativen Ansätzen herausgestellt hatte, dass man Probleme mit der Homogenität bekommt, erhielt die Forschung an ferroelektrischen Emitttern in den letzten Jahren wieder Aufschwung. Bei ferroelektrischen Emitttern handelt es sich, im Gegensatz zu den beiden oben erwähnten Prozessen, um Selbstemitter, wodurch man sich eine bessere Regelbarkeit und Homogenität verspricht.

Um mehr über den Ursprung der ferroelektrischen Elektronenemission zu erfahren, muss man ein mikroskopisches Modell entwickeln. Bislang kann nur ein phänomenologisches Modell den Prozess näherungsweise beschreiben. Daher sind weitere Studien der ferroelektrischen Emission nötig, um das Verständnis zu vertiefen. Unklarheit herrscht vor allem noch darüber, ob es sich bei dem Prozess um einen ferroelektrischen handelt, oder ob andere Phänomene, wie Plasmabildung, eine Rolle spielen. Daher soll in dieser Arbeit ein Beitrag zur Klärung geleistet werden, indem die Emission mikroskopisch, d.h. mit hoher lateraler Auflösung, beobachtet wird. Ziel der Arbeit war es, an einem geeigneten Modellsystem durch orts-, energie- und zeitaufgelöste Messungen einen möglichst detaillierten Einblick in die Besonderheiten der ferroelektrischen Elektronenemission zu gewinnen. Dabei kam die in der Arbeitsgruppe etablierte Technik der Emissions-Elektronenmikroskopie zum Einsatz. Als geeignetes Modellsystem wurde das Triglyzinsulfat ausgewählt. Da bei Triglyzinsulfat die Dielektrizitätskonstante gering ist, sind sich die meisten Autoren einig, dass es sich zumindest um einen Prozess handelt, der durch die Ferroelektrizität initialisiert wird. Bei Triglyzinsulfat wurde bislang keine Emission ohne ferroelektrisches Schalten beobachtet. Zur Klärung des Ursprungs der Elektronenemission mit hohen Emissionsströmen (Emissionsströme $\leq 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ bezeichnet man als ferroelektrische Emission mit geringer Intensität), wurden systematische

Messreihen in Abhängigkeit von Spannung, Temperatur und Energie durchgeführt. Die Arbeit kam durch einen wissenschaftlichen Kontakt mit Prof. Dr. H.W. Gundel (Université de Nantes, Frankreich) zustande. Herr Gundel ist einer der Entdecker der ferroelektrischen Emission mit hoher Intensität und ist als Experte auf diesem Fachgebiet ausgewiesen. Er war als Mitbetreuer am Entstehen der vorliegenden Arbeit wesentlich beteiligt.

Kapitel 2

Methodisches

In diesem Kapitel werden die verwendeten Geräte beschrieben. Der Hauptteil der hier vorgestellten Messungen wurde mit einem Emissions-Elektronenmikroskop gemacht. Dabei kamen mehrere Abbildungssysteme zum Einsatz. Für die ortsintegrierenden Messungen wurde ein Zylindrischer Sektoranalysator verwendet, welcher zunächst beschrieben wird.

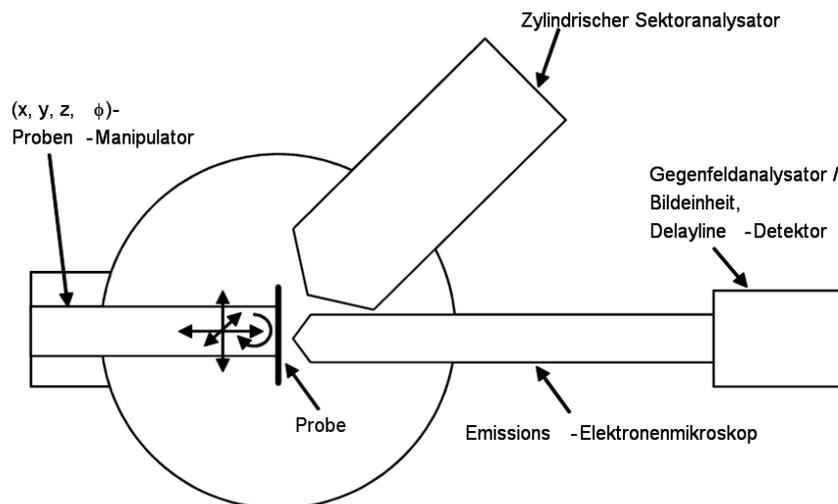


Abbildung 2.1. Experimenteller Gesamtaufbau

Danach soll die Funktionalität eines Emissions-Elektronenmikroskops erläutert werden. Anschließend werden die Linsenfehler der zugehörigen Elektronenoptik diskutiert, insbesondere bezüglich der Probleme, die bei einer Anregung mit hohen Startenergien und Energiebreiten der Elektronen auftreten können. Im nächsten

Teil wird der Delayline-Detektor und am Ende der Gegenfeldanalysator behandelt.

2.1 Der Zylindrische Sektoranalysator

Als Energiefilter kam ein Zylindrischer Sektoranalysator vom Typ CSA 300 (s. Abb. 2.2) zum Einsatz. Die Energieselektion des CSA 300 geschieht im Fokus zweiter Ordnung. Eine fünfteilige elektrostatische Linse mit einer großen Winkelakzeptanz bildet den Eintritt für die zu analysierenden Elektronen.



Abbildung 2.2. Der CSA 200 von FOCUS GmbH [FOC]

In Abbildung 2.3 ist das Prinzip des CSA dargestellt. Die Elektronen treten in den Bereich zwischen dem inneren und äußeren Zylinder durch ein feines Gitternetz ein und aus, nachdem sie die Eingangsblende passiert haben. Innerhalb des Analysators erfahren die Elektronen ein zylindrisch symmetrisches Feld (Potential $\Phi(r) = \Phi_0 \ln\left(\frac{r}{r_0}\right)$). Dies verursacht ein Abbremsen / eine Beschleunigung (vor / nach dem äußersten Punkt im Pfad), eine Ablenkung und eine Fokussierung zweiter Ordnung im Austrittsschlitz. Elektronen unterschiedlicher Energie werden unterschiedlich stark abgelenkt und die Bahnen enden vor / hinter dem Austrittsschlitz für Energien kleiner / größer als die Paßenergie. Der Abstand zwischen den Ein- und Austrittsschlitz beträgt 300 mm.

Die Energieauflösung ΔE (FWHM) des CSA300 beträgt typischerweise 50 meV, die Paßenergie kann zwischen 0 eV und 3000 eV gewählt werden. Die Energiebreite kann man mittels drei Schlitzbreiten für den Ein- und Ausgang jeweils unabhängig voneinander anpassen: 1 mm, 3 mm und 9 mm. Hierdurch verändert sich auch die Transmission. Das Eintrittswinkelintervall der Eintrittselektronenoptik beträgt $\pm 15^\circ$.

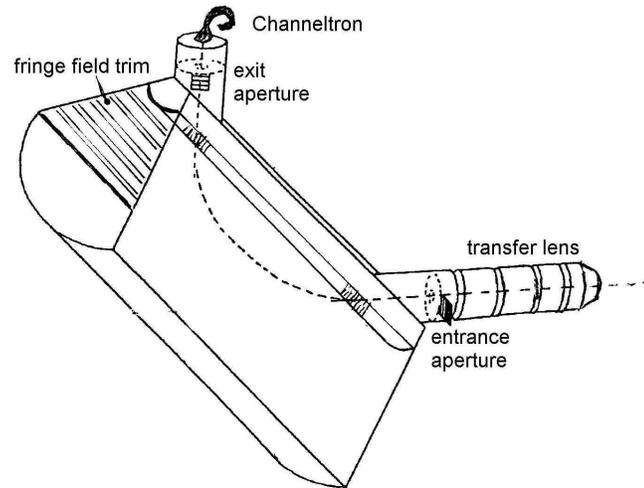


Abbildung 2.3. Prinzip des zylindrischen Sektoranalysators

Die relative Auflösung $\frac{\Delta E}{E}$ des CSA ist vor allem durch drei Faktoren gegeben:

1. die Weite des Elektronenstrahls in der dispersiven Richtung, bestimmt durch die Breite der Ein- und Austrittsblende w_1 und w_2
2. die Winkeldivergenz $\Delta\Theta$ des erfassten Strahls
3. die Breite des Strahls in der nicht-dispersiven Richtung, gegeben durch den Abstand der nächsten Annäherung r_c des äußersten außeraxialen Strahls zur Zylinderachse. R_i ist der Radius der Elektronenbahn für die gewählte Energie in der dispersiven Ebene.

Die genäherte analytische Darstellung für die Auflösung des CSA ist gegeben durch (D ist der Abstand zwischen Ein- und Austrittsblende, die sog. Wurfweite):

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{w_1 + w_2}{D} + 2,7 \cdot \left(\frac{\Delta\Theta}{rad} \right)^3 + \left(\frac{r_c}{R_i} \right)^2 \quad (2.1)$$

2.2 Prinzipieller Aufbau des Emissions-Elektronenmikroskops

Ein Emissions-Elektronenmikroskop (EEM) wurde erstmals 1933 von Brüche et al. [Brü33] realisiert. Dabei wird eine ebene Probe (Kathode) einer Elektronenoptik bestehend aus Extraktor (Anode), Fokuselektrode und Säule gegenübergestellt. Die

austretenden Elektronen werden anschließend auf einem Schirm abgebildet. Der Vorteil des EEM gegenüber üblichen Elektronenmikroskopen ist seine zeitechte parallele zweidimensionale Abbildung. Es geschieht keine Rasterung des Bildfeldes, wie es beim Rasterelektronenmikroskop (SEM), dem Raster-Tunnel-Mikroskop (STM) und dem Raster-Kraft-Mikroskop (SFM) der Fall ist. Das Abbildungsverfahren ähnelt dem eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM). Im EEM wird die Probe jedoch nicht durchstrahlt, sondern wirkt selbst als Emmitter [Brü33].

Im Photoemissionsmodus wird die abzubildende Probenoberfläche mit Photonen im UV- oder Röntgenbereich bestrahlt. Durch den äußeren Photoeffekt werden Elektronen ins Vakuum emittiert. Prinzipiell kann man fast jeden Elektronenemissionsmechanismus zur Abbildung der Oberfläche verwenden, wobei für eine hohe laterale Auflösung die Breite der Energieverteilung der Elektronen gering sein sollte. Für hohe Intensitäten ist eine geringe Startenergie der Elektronen optimal, da dann die Transmissionsfunktion der Elektronenoptik besonders hohe Werte liefert.

Durch hohe elektrostatische Felder, die bei manchen Geräten durch magnetische Felder überlagert werden können, werden die Elektronen von der Probenoberfläche weg beschleunigt und mittels geeigneter Linsen in der Bildebene des Objektivs vergrößert abgebildet. Da die Brennweite der Objektivlinse von der Startenergie der Elektronen abhängt, kann man durch eine geeignete Wahl einer Blende in der hinteren Brennebene eine gewisse Energieselektion erzielen. Außerdem wird durch die Blende an dieser Stelle der akzeptierte Raumwinkel der abzubildenden Elektronen eingeschränkt, so dass sphärische Linsenfehler reduziert werden können. Die Blende wird auch Kontrastblende genannt. Des Weiteren wird die Energiebreite durch die Blende eingeschränkt. Eine Projektivlinse wird dicht hinter die Bildebene des Objektivs positioniert; so kann das Bild des Objektivs weiter vergrößert werden. Die laterale Auflösung ist vollständig durch das Objektiv vorgegeben, vorausgesetzt die folgenden Projektivlinsen weisen keine allzu starke sphärische oder sonstige Aberrationen auf. Dies kann durch starkes Verkippen oder Misalignment der zylindersymmetrischen Bauteile entstehen.

Da das Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM) bereits mehrfach detailliert beschrieben wurde, wird hier auf frühere Arbeiten dieser Arbeitsgruppe verwiesen, in denen weitere Informationen zu finden sind [Mar01, Zie99].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein modifiziertes IS-PEEM der FOCUS GmbH verwendet [FOC]. Die serienmäßige integrierte Probenstange wurde durch einen in den elektrischen Anschlüssen variablen mechanischen Manipulator ersetzt. Dieser ermöglicht einen Verfahrensweg in der Ebene senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops von ± 15 mm. Eine schematische Abbildung des PEEM ist in Abb. 2.4 gegeben. Das PEEM besteht aus dem Probenhalter mit der zu untersuchenden Probe, einer Objektivlinse, einer Aperturblende, einer Stigmatoreinheit, zwei Projektiven und einer Abbildungseinheit, die optional mit einem Gegenfeldanalysator (RFA) ausgestattet werden kann.

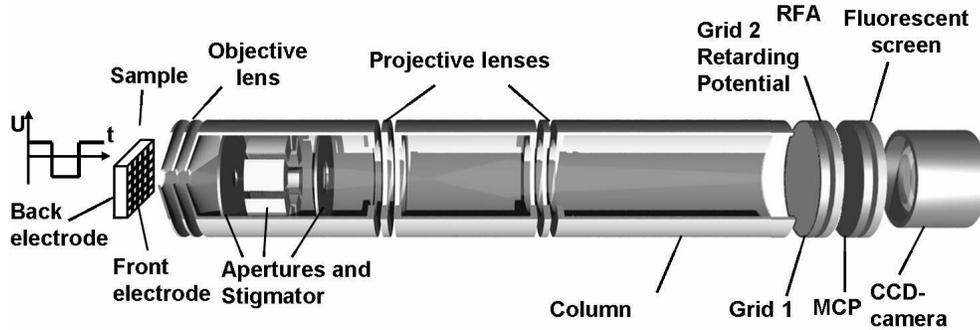


Abbildung 2.4. Das Photoemissions-Elektronenmikroskop. Die einzelnen Elemente von links nach rechts: Probe, Objektivlinse, Aperturblende, Stigmatoreinheit, Irisblende, Projektive (P1,P2), Gegenfeldanalysator (RFA), Vielkanalplatte (MCP), Leuchtschirm und Slow-Scan-CCD-Kamera

Linsenfehler

Da Linsenfehler und Aberrationen einen bedeutenden Einfluss auf die Interpretation der Ergebnisse haben können, soll in diesem Abschnitt detaillierter darauf eingegangen werden.

Es gibt drei Linsenfehler, die einen starken Einfluss auf das Auflösungsvermögen eines Emissions-Elektronenmikroskops haben: die chromatische Aberration δ_c , die sphärische Aberration δ_s und der Beugungsfehler δ_d . Vernachlässigt werden bei folgender Abschätzung axialer Astigmatismus und Koma. Der Astigmatismus kann im verwendeten Mikroskop durch einen elektrostatischen Oktupol im Bereich des hinteren Brennpunktes der Objektivlinse korrigiert werden. Der gesamte Linsenfehler ergibt sich damit näherungsweise zu [Chm89, Ven92, Sch99]:

$$\delta_{ges} = \sqrt{\delta_s^2 + \delta_c^2 + \delta_d^2} \quad (2.2)$$

wobei δ_s , δ_c und δ_d gegeben sind durch:

$$\delta_s = C_s \alpha_k^3 \quad (2.3)$$

$$\delta_c = C_c \alpha_k \cdot \frac{\Delta E}{eU_{Extr}} \quad (2.4)$$

$$\delta_d = \frac{0,61 \cdot \lambda}{\alpha_k} \quad (2.5)$$

C_s und C_c sind die bildseitigen Fehlerkoeffizienten für die sphärische und die chromatische Aberration. $C_s \approx C_c \approx d\sqrt{\frac{eU_{Extr}}{E}}$ [Sch02] für den Beitrag des Extraktionsfeldes, welches den Hauptbeitrag liefert, ΔE die Energiebreite der von der Probenoberfläche emittierten Elektronen, E die mittlere Startenergie der Elektronen, e die Elementarladung und $\alpha_k \approx \frac{r}{f}$ der Akzeptanzwinkel der Kontrastblende mit Radius r und der Brennweite f . λ ist die Wellenlänge der Elektronen nach der Beschleunigung auf das Säulenpotential. d ist der Abstand der Probe zur Extraktorlinse. Die Extraktorspannung U_{Extr} lag bei den Messungen dieser Arbeit meistens bei 2 kV. Daraus ergibt sich, dass für große Blendenradien r die sphärische und chromatische Aberration dominiert. Für kleine Blendenradien bestimmt die Beugung am Blendenrand den Linsenfehler. Da in der vorliegenden Arbeit immer mit großen Blenden gearbeitet wurde (0,5 mm und 1,5 mm), kann der Beugungsfehler vernachlässigt werden und die chromatische Aberration ist somit von vorrangiger Bedeutung.

Bei großen Energiebreiten ΔE steigt der Anteil der chromatische Aberration. Dies wird im Abschnitt 5.1 eine Rolle spielen, wenn man eine Abbildung einer Energieverteilung von einigen zehn bis einigen hundert eV beobachtet.

Der Zusammenhang zwischen dem Akzeptanzwinkel der Blende α_k und dem maximalen Emissionswinkel α_e der von der Probe emittierten Elektronen, die dabei durch die Blende gelangen ergibt sich durch [Sch99]:

$$\sin \alpha_e = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{eU_{Col}}{E}} \cdot \sin \alpha_k \quad (2.6)$$

Mit zunehmender Startenergie ändert sich nicht nur der Linsenfehler, sondern auch die Transmissionsfunktion $T(E)$ des Emissions-Elektronenmikroskops [Ton94]:

$$T(E) = 1 - \cos \alpha_e \approx 1 - \sqrt{1 - \frac{4}{9} \left(\frac{r}{f}\right)^2 \frac{1}{E \text{ (in eV)}}} \quad (2.7)$$

Die Energiebreite der ferroelektrischen Emission liegt, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, zwischen etwa 40 eV und über 100 eV FWHM. Die mittlere Energie der emittierten Elektronen beträgt etwa 40 eV. Dies führt rechnerisch zu einer chromatischen Aberration δ_c von 20 μm bis über 50 μm ($U_{Extr} = 2 \text{ kV}$, $d = 2 \text{ mm}$, $\alpha_k \approx 70 \text{ mrad} = \frac{500 \mu\text{m}}{7 \text{ mm}}$).

Die Grenzauflösung des verwendeten Mikroskops liegt bei ca. 20 nm für schmale Energieverteilungen, hohes Extraktionsfeld und kleine Blendenradien.

2.3 Der ortsabbildende Delayline-Detektor

Der Delayline-Detektor ist eine zeitauflösende Abbildungseinheit für das Emissions-Elektronenmikroskop. Ein Elektronenpuls läuft mit nahezu Lichtgeschwindigkeit

durch einen Draht. Dieses Phänomen kann man sich zunutze machen, um zu lokalisieren, an welcher Stelle des Drahtes er aufgetroffen ist, wenn man die Zeit messen kann, die er für diese Strecke benötigt. Dies ist im Delayline-Detektor realisiert. Dabei wird aus einem einzelnen Elektron, das durch das Emissions-Elektronenmikroskop auf die Bildebene trifft mittels einer Verstärkungseinheit aus zwei bzw. drei Vielkanalplatten eine messbare Elektronenwolke von typisch $10^6 - 10^8$ Elektronen erzeugt (s. Abb. 2.5). Diese induziert beim Durchlaufen des Drahtes auf eben diesem einen elektrischen Puls. Man kann nun das Signal der Vielkanalplatte dazu verwenden, die Messelektronik zu starten. Man misst nun die Zeit, die zwischen diesem Ereignis und dem Auftreffen des Pulses am Drahtende liegt. Dies macht man für beide Seiten des Drahtes. Dies ermöglicht es, über die Summe der beiden Zeiten das Ereignis als echt zu identifizieren, da die Summe der beiden Durchlaufzeiten zu den beiden Enden immer konstant bleibt. Für eine bessere Auflösung verwendet man in der Praxis die Zeitdifferenz für die Korrelation des Ortes.

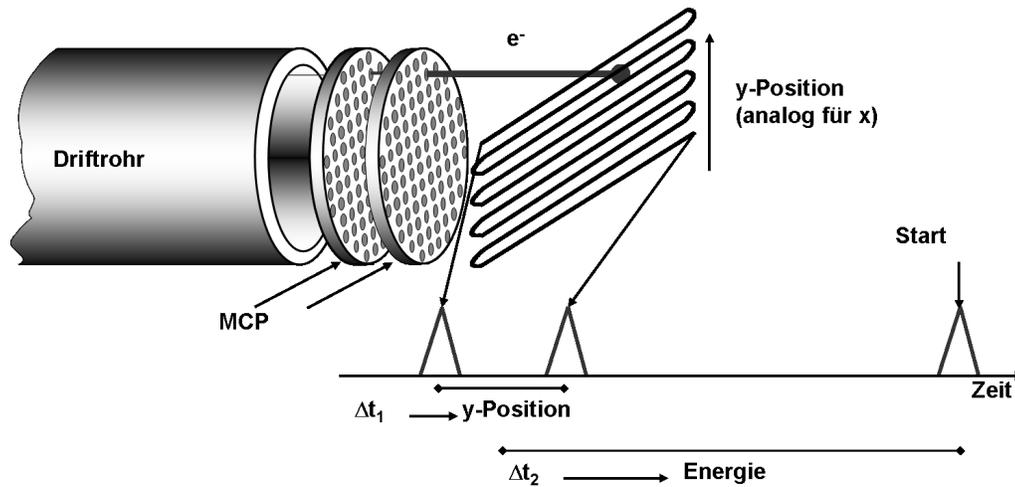


Abbildung 2.5. Schema des Delayline-Detektors

Um nun eine zweidimensionale Ortskorrelation zu erreichen, muss man zwei zueinander senkrechte Mäander verwenden. Diese werden in der Praxis durch zwei ineinander geschachtelte flache Spulen realisiert, s. Abb. 2.6. Da die erzeugten elektrischen Pulse sehr klein sind, muss man diese mit einem Differenzverstärker verstärken. Hierzu verwendet man den Trick, dass man nicht nur zwei Spulen verwendet, sondern je Richtung (x , y) ein Paar von Spulen. Dabei wird die jeweils zweite – auch als Referenzspule bezeichnet – auf eine leicht negativere Spannung als die Signalspule gelegt. Hinter dem Differenzverstärker muss man noch einen constant-fraction-Diskriminator einbauen, um immer auf der selben Stelle des Pulses zu triggern. Die Pulse haben in der Regel unterschiedliche Amplituden, je nachdem an welcher Stelle des Drahtes sie auftreffen. Während der Puls über den Draht läuft, verbreitert er sich

und nimmt in der Amplitude ab. Anschließend werden die Signale in Kanäle eines TDC (time to digital converter) einsortiert und danach auf einem PC gespeichert.

Die Zeitauflösung des derzeitigen Systems liegt bei 133 ps [Oel05].

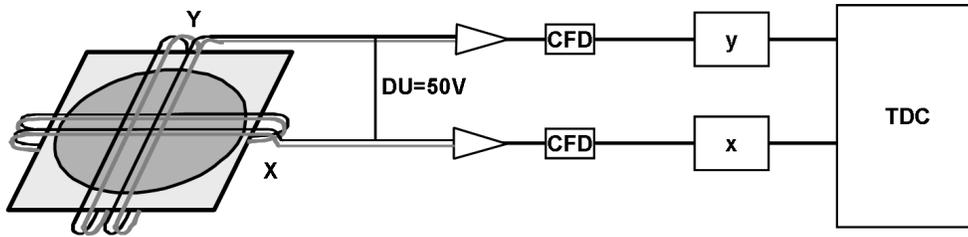


Abbildung 2.6. Prinzipieller Aufbau des Delayline-Detektors. Die einzelnen Elemente von links nach rechts: x, y Spulenpaare, CFD: constant-fraction-Diskriminator, TDC: time to digital converter

Den Delayline-Detektor kann man nun für verschiedene Messungen verwenden, die eine zeitliche Struktur aufweisen. Die erste Möglichkeit ist, bei niedriger Säulenspannung ein Energiespektrum aufzunehmen. Dabei wird ausgenutzt, dass Elektronen mit unterschiedlicher Energie auch unterschiedliche Geschwindigkeiten und damit unterschiedliche Flugzeiten besitzen. Die Säulenspannung muss niedrig gehalten werden, um eine vernünftige Flugzeitdispersion der verschiedenen Energien zu erreichen. Dabei hat sich gezeigt, dass eine Säulenspannung von etwa 10 bis 50 V vernünftige Energieauflösung liefert, ohne die Abbildungseigenschaften des Emissions-Elektronenmikroskops zu sehr zu beeinflussen [Oel01]. Hierfür wird allerdings eine gepulste Lichtquelle benötigt. Dies war in den Messungen in [Oel01] dadurch gegeben, dass bei BESSY im single-bunch-Modus gearbeitet wurde. Des Weiteren kann man auch einen gepulsten Laser zur Anregung verwenden.

Die zweite Möglichkeit ist, bei hohen Säulenspannungen (etwa 1000 bis 1200 V) zu arbeiten. In diesem Fall erhält man nur eine vernachlässigbare Flugzeitdispersion, aber die Korrelation von Ereignissen, die länger als 1 ns dauern. Diese Betriebsart wurde in dieser Arbeit verwendet. Dabei wurde die Anregung des Ferroelektrikums als Start für die Elektronik verwendet und anschließend die zeitliche Struktur lokal aufgenommen.

Die maximale Aufnahmezeit nach einem Startpuls ist auf Grund der Anzahl der Kanäle des TDC auf etwa $2 \mu\text{s}$ beschränkt. Für eine zeitliche Auflösung im Bereich von mehr als $2 \mu\text{s}$ muss ein regelbares Delay mit einer vorgegebenen Breite verwendet werden. Der in dieser Arbeit verwendete Delay-Generator wird durch den Startpuls der Anregung gestartet und liefert nach einer Delay-Zeit t_{Delay} zwischen 40 und $1500 \mu\text{s}$ einen Puls mit einer Integrationsbreite Δt zwischen 0,2 und $5 \mu\text{s}$. Dieser Ausgang wird dann logisch mit dem Startsignal des Delayline-Detektors verknüpft. Dies liefert

t_{Delay} vom Anregungssignal.

2.4 Der Gegenfeldanalysator

Der Gegenfeldanalysator ist ein abbildender Hochpaß-Energiefilter. Dieser ist aus zwei dicht beieinander liegenden planparallelen Netzen aufgebaut, die senkrecht zum Strahlengang eingebaut sind. Das erste Netz (G1) dient dem Feldabschluß der elektronenoptischen Säule. Das zweite Netz (G2) liegt auf einem negativen Potential, welches die Elektronen abschneidet, die langsamer sind. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 2.7 gegeben. Im Anschluß befindet sich ein abbildender Elektronenvervielfacher (Vielkanalplatte, oder im Englischen: Multi Channel Plate MCP) zusammen mit einem Leuchtschirm (Screen). Auf das MCP werden die Elektronen nach dem Abbremsen zunächst wieder beschleunigt, um eine symmetrische Feldverteilung am Gitter (G2) zu erhalten.

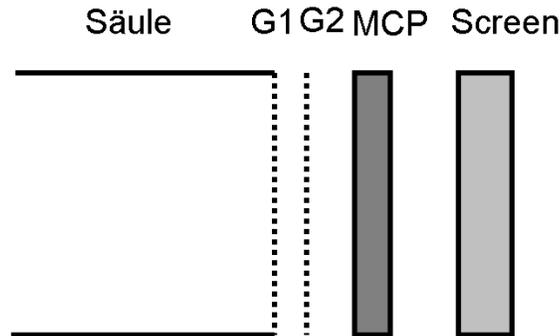


Abbildung 2.7. Das Prinzip des Gegenfeldanalysators. Von links nach rechts: Säule, 1. Gitter (G1) auf Säulenspannung, 2. Gitter (G2) auf negativer Spannung, Vielkanalplatte (MCP), und Leuchtschirm

Das erste Gitter (G1) liegt auf Säulenpotential, um einen definierten elektronenoptischen Abschluss zu erhalten. Das folgende Gitter (G2) wird für die Energiefilterung verwendet. Der Eingang der MCP liegt wiederum auf Säulenpotential. Hierdurch wird der Felddurchgriff in G2 homogenisiert. Das Potential des zweiten Gitters wird so gewählt, dass alle Elektronen, die langsamer sind, als das gewählte negative Potential, reflektiert werden, die schnellen jedoch durch das Gitter hindurchgelangen. Dadurch wirkt der RFA als Hochpaß-Energiefilter. Um eine Abbildung einer bestimmten Energie mit einem definierten Energieintervall zu erhalten, kann man die Asymmetrie der zugehörigen Bilder bilden:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \quad (2.8)$$

$$\text{Bild}(\Delta E) = \frac{\text{Bild}(E_1) - \text{Bild}(E_2)}{\text{Bild}(E_1) + \text{Bild}(E_2)} \quad (2.9)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Version des RFA für das PEEM entwickelt, welche im Zusammenbau und Gebrauch deutlich gegenüber den bisherigen Versionen verbessert werden konnte. Eine Zusammenbauzeichnung dieses Typs ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

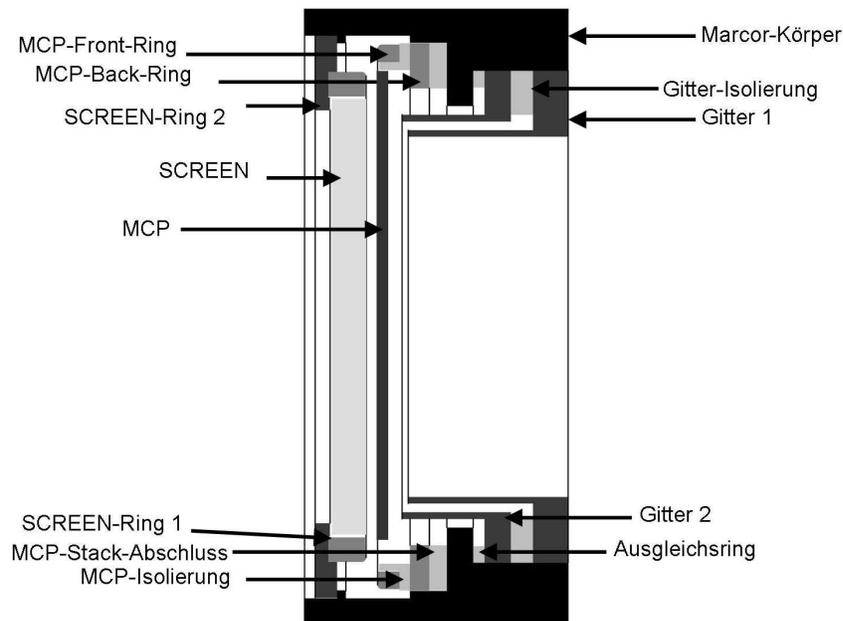


Abbildung 2.8. Zusammenbauzeichnung des RFA

Der Isolierkörper wird mit Passungen für alle Teile hergestellt, so dass diese sich automatisch darin positionieren und zentrieren. Für die Potentialabschlüsse kommt ein feinmaschiges Gitter (Mesh von 40000, d.h.) zum Einsatz. Die Vielkanalplatte und der Leuchtschirm werden in ein Gehäuse vormontiert und können anschließend von der Seite durch Schrauben kontaktiert und befestigt werden. In den Isolierkörper sind auf der Seite Einfassungen für Metallschienen eingelassen. Diese werden zur Montage und Kontaktierung mit den Potentialen für die einzelnen Elemente versorgt. Um einen leichten Einbau in die Vakuumkammer zu ermöglichen, sind die Schrauben in die Schienen eingelassen. Der gesamte Körper wird anschließend in ein Gehäuse eingeschoben, in dem sich der Körper durch die als Federn ausgeführten Kontakte selbst zentriert und hält.

Kapitel 3

Theorie der ferroelektrischen Emission

3.1 Historisches

Pyroelektrizität war bereits im Altertum bekannt. Um 1665 beginnt die Geschichte der Ferroelektrizität. Zu dieser Zeit löst *Elie Seignette* das nach ihm benannte Salz in *La Rochelle* chemisch auf: $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Seignette Salz, im englischsprachigen Raum auch Rochelle Salt genannt, wurde damals als Abführmittel verwendet, die ferroelektrischen Eigenschaften entdeckte *J. Valášek* jedoch erst 1920. *Seignette* machte um das damalige Darstellungsverfahren ein Geheimnis, so dass es bis heute nicht bekannt ist, nach welchem er vorging. Seignette Salz lässt sich leicht in großen transparenten Kristallen herstellen, wodurch es in den Naturwissenschaften recht beliebt wurde. 1824 entdeckt *D. Brewster* die Pyroelektrizität in Seignette Salz, 1880 die Brüder *J. und P. Curie* die besonders starke Piezoelektrizität. 1893 veröffentlichte *C. Borel* Messungen der Dielektrizitätskonstanten, die auf Grund der Messung die Anomalie nicht aufdeckten (Kraft auf kugelförmige Probekörper im elektrischen Feld mittels Torsionswaage). 1893 entdeckt *F. Pockels* den linearen elektrooptischen Effekt und hätte beinahe die Ferroelektrizität entdeckt, als er herausfand, dass die Doppelbrechung für antiparallele elektrische Felder unterschiedlich ist. Auf Grund der Messungen von Borel stufte er seine Beobachtungen jedoch als „Schmutzeffekt“ ein.

Im Ersten Weltkrieg wurde Seignette Salz militärisch für die Ultraschallerzeugung und den -nachweis interessant, die Ergebnisse bleiben jedoch weitestgehend geheim. 1920 zeigt *J. Valášek* das Auftreten einer elektrischen Polarisierung und die Existenz von Phasenübergängen, die er Curie-Punkte nannte. Hierfür war von *P. Debye* und *E. Schrödinger* bereits um 1912 der theoretische Boden bereitet worden:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{a + b}{T},$$

wobei $a \propto \rho$ und $b \propto \text{Dipolmoment}^2$

Für eine kritische Temperatur $T_K = b/(1-a)$ geht die Dielektrizitätskonstante ϵ , so zeigt Valášek, gegen ∞ . Er vergleicht diese Temperatur mit der Curie-Temperatur. Unterhalb T_K sollte eine permanente dielektrische Polarisation existieren, erkannte er. Schrödinger erweitert diese Modellvorstellung für Festkörper und spricht erstmals von ferroelektrisch.

Ab diesem Zeitpunkt wird Seignette Salz in der damaligen UdSSR (F. Joffé) und in der Schweiz (Debye, Scherrer) untersucht. Hier wurde die Ferroelektrizität dem Kristallwasser zugeschrieben. G. Busch entdeckt 1935 das zweite Ferroelektrikum KDP (Kalium Dihydro Phosphat, KH_2PO_4). Er hatte eine vage Vorstellung davon, dass der Wasserstoff für die Ferroelektrizität eine Rolle spielen sollte. J. Slater zeigt in einer Molekültheorie dann die besondere Rolle des Wasserstoffs auf. Im Jahr 1956 entdecken Matthias et al. [Mat56] das Triglyzinsulfat (TGS), ein weiteres wichtiges Ferroelektrikum auf organischer Basis.

Im zweiten Weltkrieg erfährt die Forschung an Ferroelektrika wieder einen Aufschwung und das erste Ferroelektrikum der Perovskite wird in den USA, England, der UdSSR und Japan unabhängig voneinander entdeckt: Bariumtitanat (BaTiO_3). Zu dieser Zeit legt A.F. Devonshire eine mikroskopische Theorie der Ferroelektrizität vor, die die Grundlage vieler weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen wird [Bus87, Kae87]. Mit der Entdeckung der Ferroelektrizität in BaTiO_3 erreichte man einen Meilenstein:

1. erstes Ferroelektrikum ohne Wasserstoffbindung
2. mehr als eine ferroelektrische Phase
3. kubische Symmetrie in der paraelektrischen Phase und eine kleine Basis.

Bariumtitanat war nur das erste von vielen Ferroelektrika aus der Gruppe der Perovskite mit einer Basis von ABO_3 .

Wesentliche Fortschritte im theoretischen Verständnis brachten Arbeiten von Anderson und von Cochran 1960, die erkannten, dass die Gitterdynamik beim Entstehen der Ferroelektrizität eine wichtige Rolle spielt. Dies unterscheidet Ferroelektrika wesentlich von Ferromagneten, wo die Gitterdynamik unwesentlich ist.

3.2 Eigenschaften eines Ferroelektrikums

Es gibt 7 Kristallsysteme und 32 Kristall- oder Symmetrieklassen. Von diesen besitzen 11 ein Inversionszentrum, d.h. 21 Klassen sind nicht zentrosymmetrisch. Zwanzig

dieser Klassen zeigen elektrische Polarität unter uniaxialem Druck, bzw. erzeugen Druck bei Anlegen eines Feldes. Man bezeichnet die Materialien, die zu diesen zwanzig Klassen gehören als Piezoelektrika. Von diesen besitzen nun 10 nur eine einzige polare Achse, d.h. die Achse darf bei einer Symmetrioperation nicht invertiert werden. Diese bezeichnet man als Pyroelektrika, bzw. polare Kristalle (s.Abb. 3.1).

Eine der pyroelektrischen Klassen ist die Klasse der Ferroelektrika, welche wiederum mehrere Kristallgitter zulässt. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass der Kristall mindestens zwei Zustände für eine spontane Polarisierung aufweist, d.h. zwei oder mehrere polare Achsen hat, welche man unter Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes vom einen in den anderen Zustand wechseln kann, ohne den Betrag zu ändern. Die Namensgebung orientiert sich auf Grund ihrer Parallelität an den Ausdrücken der entsprechenden magnetischen Phänomene. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die Zugehörigkeit der Gitter gegeben.

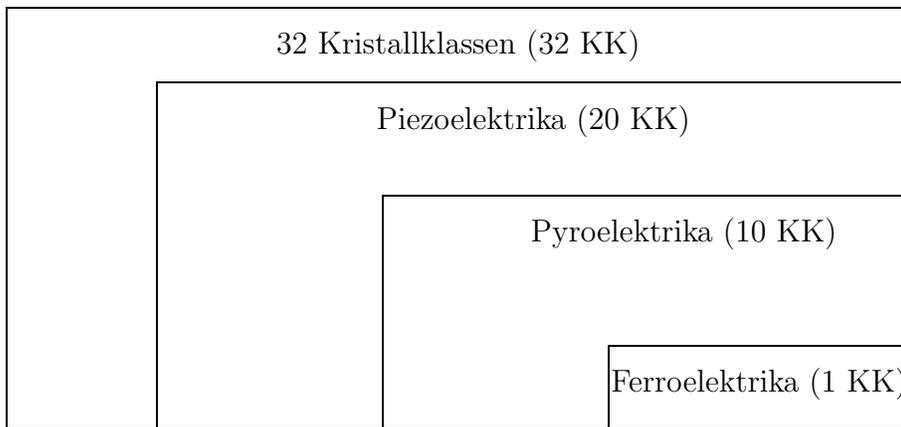


Abbildung 3.1. Die Kristallklassen

Ein ferroelektrischer Festkörper befindet sich unterhalb einer kritischen Temperatur, der Curie-Temperatur, im ferroelektrischen Zustand. Bei Erhöhen der Temperatur durchläuft der Festkörper einen Phasenübergang von der ferroelektrischen Phase in die paraelektrische Phase. In der ferroelektrischen Phase hat die Gibbs-Energie zwei Minima in Richtung mindestens einer Achse des Kristalls, in denen der Festkörper in der einen oder anderen Richtung polarisiert ist [Bur79].

Die dielektrische Funktion folgt dem Curie-Weiss-Gesetz:

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (3.1)$$

mit C der Curie-Konstante und T_0 der Curie-Weiss-Temperatur. Wenn T_0 gleich der Phasenübergangstemperatur T_C , der so genannten Curie-Temperatur ist, han-

Kristallsystem	International	Schoenflies	Pyroelektrisch	Piezoelektrisch	Zentrosymm.
triklin	1 $\bar{1}$	C_1 C_i	*	*	*
tetragonal	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	C_4 S_4 C_{4h} D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	*	*	*
hexagonal	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	*	*	*
monoklin	2 m $2/m$	C_2 C_s C_{2h}	*	*	*
orthorhombisch	222 $mm2$ mmm	D_2 C_{2v} DC_{2h}	*	*	*
trigonal	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	C_3 S_6 D_3 C_{3v} D_{3d}	*	*	*
kubisch	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	T T_h O T_d O_h		*	*

Tabelle 3.1. Zuordnung der Punktgruppen zu Pyroelektrizität, Piezoelektrizität und Zentrosymmetrie

delt es sich um einen Phasenübergang zweiter Ordnung vom Typ Ordnung-Unordnung, andernfalls um einen Phasenübergang erster Ordnung vom Verschiebungstyp.

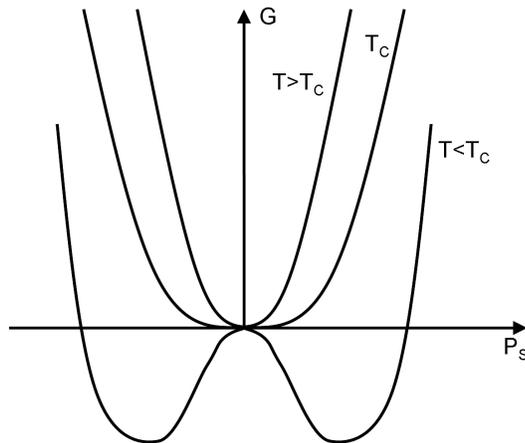
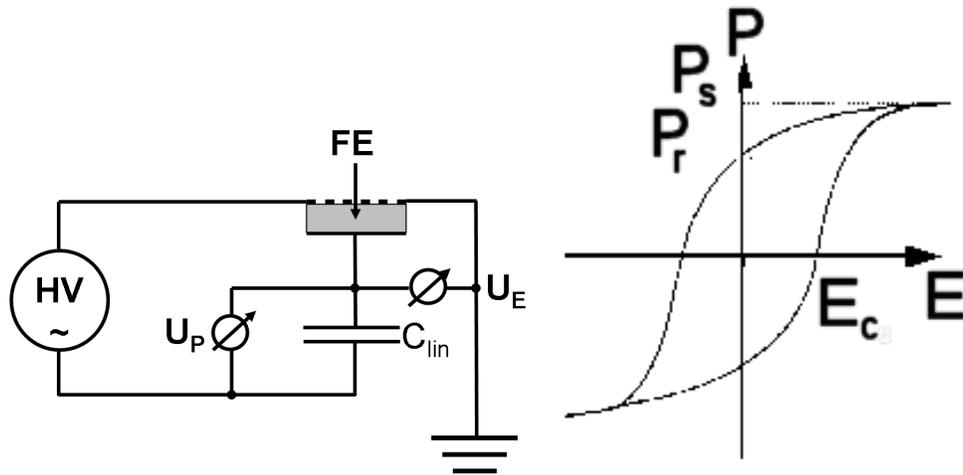


Abbildung 3.2. Gibbs-Energie für den Phasenübergang zweiter Ordnung

Zum Charakterisieren eines Ferroelektrikums verwendet man häufig den Sawyer-Tower-Schaltkreis. Ein linearer Kondensator, d.h. die Kapazität ist unabhängig von der angelegten Spannung, und ein Ferroelektrikum sind in Reihe geschaltet (Abb. 3.3(a)). Auf Grund der Kirchhoffschen Regeln, ergibt sich aus dem Spannungsabfall (U_P) am linearen Kondensator C_{lin} die Polarisation $P = \frac{Q_{inv}}{A}$ des Ferroelektrikums zuzüglich der Ladung für den linearen Anteil der Kapazität ϵE für das anliegende Feld (E) ($\frac{Q_{C_{lin}}}{A} = D = \epsilon E + P$). Da bei dicken Ferroelektrika $\epsilon E \ll P$ gilt, schreibt man häufig auch: $Q_{C_{lin}} = Q_{inv}$. Dies gilt jedoch nicht für dünne Schichten. Um den Spannungsabfall an C_{lin} gering zu halten wählt man ihn möglichst groß. Trägt man die Polarisation in Abhängigkeit vom angelegten Feld E auf, so erhält man die Hysterese-Schleife (Abb. 3.3(b)).

In der Hysterese-Schleife werden mehrere materialspezifische Werte definiert: Die remanente Polarisation P_r , welche durch den Wert ohne anliegendes Feld gegeben ist. Zieht man die Tangente für die maximale Polarisation zum Feld $0V/m$, so erhält man die Sättigungspolarisation P_s . In polykristallinen Ferroelektrika, wie z.B. Keramiken und dünnen Filmen, ist die remanente Polarisation kleiner als die Sättigungspolarisation, wohingegen sie für einkristalline Strukturen meistens gleich P_s ist. Der Wert des äußeren elektrischen Feldes, bei dem die Polarisation null ist, nennt man das Koerzitivfeld E_C . Ebenso wie die spontane und die remanente Polarisation kann auch das Koerzitivfeld abhängig sein vom maximal angelegten Feld E_{max} . Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn es sich um polykristalline Materialien handelt.

Um zeitaufgelöste Messungen durchführen zu können, misst man nicht die Ladung eines linearen Kondensators parallel zum Ferroelektrikum, sondern man ersetzt diesen durch einen ohmschen Messwiderstand R_M , die sogenannte „pulse switching“-Methode nach Merz [Mer54]. Integriert man den über den Spannungsabfall an R_M



(a) Sawyer-Tower-Schaltkreis zum Messen der Schaltladung eines Ferroelektrikums (b) Hysterese-Schleife: Die Polarisation P als Funktion des angelegten Feldes E

Abbildung 3.3. Messung der Polarisierung nach Sawyer und Tower

gemessenen Schaltstrom I_{Sw} über die Zeit, so erhält man wieder die Schaltladung und somit die Polarisierung zuzüglich des linearen Anteils. Ein schematischer Zeitverlauf des Schaltstroms ist in Abb. 3.4 gegeben.

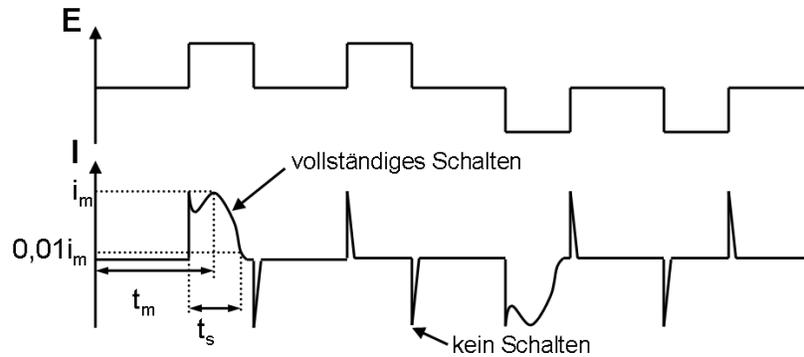


Abbildung 3.4. Spannungs- und Stromsignal im Falle von gepulstem Schalten der spontanen Polarisierung eines Ferroelektrikums nach Merz [Mer54]

3.3 Triglyzinsulfat

In dieser Arbeit wurde durchgehend mit Triglyzinsulfat (TGS) gearbeitet. Daher soll in diesem Abschnitt auf die Eigenschaften dieses Ferroelektrikums gesondert

detailliert eingegangen werden.

Die chemische Zusammensetzung von TGS ist durch $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \text{H}_2\text{SO}_4$ gegeben. Es wurde 1956 von Matthias et al. [Mat56] entdeckt. TGS kristallisiert im monoklinen System, wobei zwei chemische Einheiten eine Elementarzelle bilden (s. Abbildung 3.5) [Hos59]. Die Glykole II und III sind „quasiplanar“; alle Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffatome liegen in einer Ebene und ergeben das jeweils gegenseitige Spiegelbild des anderen Glykols. Im Glykol I ist hingegen der Stickstoff um $0,3 \text{ \AA}$ gegenüber der Spiegelebene verschoben. Hierdurch ergibt sich beim TGS, dass eine Polarisationsachse entsteht. Oberhalb der Curie-Temperatur T_C sind die Glykole I ungeordnet zueinander. Unterhalb T_C bilden sich Domänen mit einem unidirektionalen Dipolmoment, um einen stabilen Zustand der Gibbs-Energie einzunehmen.

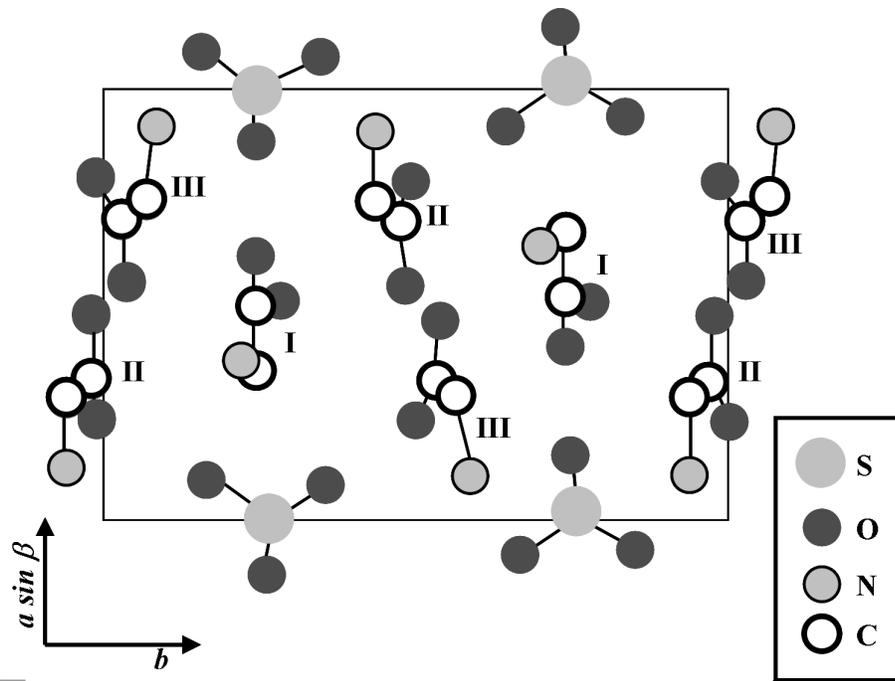


Abbildung 3.5. Die chemische Struktur von TGS: I, II und III sind die Glykolgruppen und die Spiegelebene befindet sich in den Schwefelatomen (nach Hoshino et al. [Hos59]). Es ist der ferroelektrische Zustand gezeigt.

Oberhalb der Curie-Temperatur hat TGS eine Spiegelebene und gehört der Punktgruppe $2/m$ und der Raumgruppe $P2_1/m (= C_{2h}^2)$ an. Unterhalb entsteht eine Polarisationsachse und die Spiegelebene verschwindet. Daher entspricht die Struktur von TGS nun der Punktgruppe 2 und der Raumgruppe $P2_1 (= C_2^2)$. Die Polarisationsachse ist parallel zur monoklinen Achse **b**.

Die Curie-Temperatur von TGS beträgt 49°C und liegt damit nur knapp oberhalb der Raumtemperatur. Bei Raumtemperatur hat TGS eine spontane Polarisierung P_S von $2,8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, ein Koerzitivfeld E_C von $60 \text{ V}/\text{mm}$ und eine Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{22}/\epsilon_0 = 43$, wobei ϵ_{22}/ϵ_0 der Wert des Dielektrizitätstensors für die b-Achse ist, d.h. ϵ_r für die b-Achse. Dieser Wert steigt bis etwa 10^5 beim Annähern an die Curie-Temperatur (Abb. 3.6(a)). Die spontane Polarisierung verschwindet kontinuierlich beim Erhöhen der Temperatur bis T_C (Abb. 3.6 (b)).

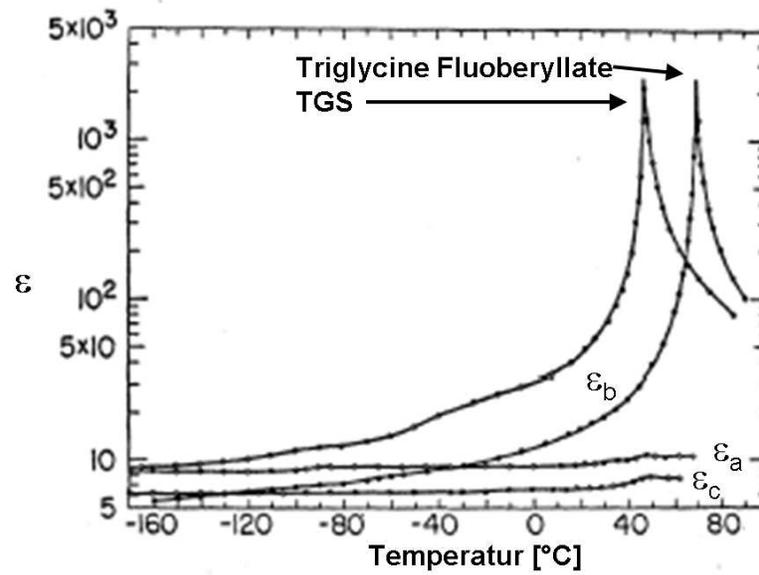
Da Triglyzinsulfat seit den 1950-er Jahren ein weites Anwendungsspektrum gewonnen hat, insbesondere auf Grund seines hohen pyroelektrischen Koeffizienten, sind viele weitere chemische und physikalische Eigenschaften gut bekannt. Des Weiteren wird TGS wegen seiner nichtlinearen optischen Eigenschaften eingesetzt. Für die schnelle Elektronik und die ferroelektrische Emission hat das Interesse an TGS abgenommen, da die erreichbaren Schaltgeschwindigkeiten nur im μs -Bereich liegen und TGS eine im Vergleich zu anderen Ferroelektrika geringe dielektrische Konstante bei Raumtemperatur besitzt (z.B. ϵ_r von Blei-Zirkonat-Titanaten liegt im Bereich 500 bis 1000).

Die vergleichsweise hohen Schaltzeiten ermöglichen es, mit relativ geringem Aufwand die zeitliche Abhängigkeit des Schaltvorganges zu beobachten und erlaubt daher eine leichtere Zuordnung der Emission mit dem Schaltprozess. Die Emissivität von TGS (einige $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$) ist gegenüber Keramiken aus Blei-Zirkonat-Titanat (einige $10 \text{ A}/\text{cm}^2$) gering, dafür handelt es sich bei TGS um einen Einkristall, welche für Blei-Zirkonat-Titanate in makroskopischen Dimensionen nicht hergestellt werden können, so dass keine weiteren Einflüsse bei der Beschreibung zu berücksichtigen sind. Aus dünnen Schichten konnte zwar bereits Emission nachgewiesen werden, jedoch nur unter Verwendung von Einzelelektronennachweis.

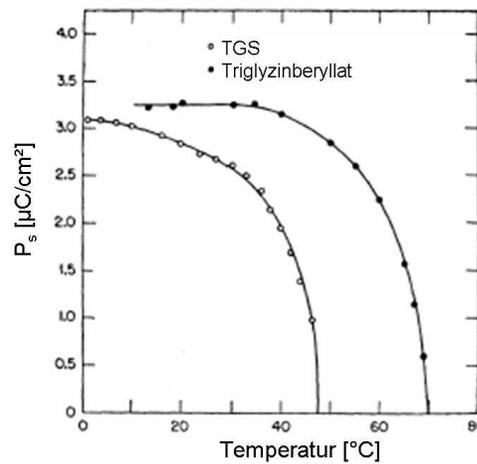
3.4 Phänomenologisches Modell der Elektronenemission von der freien Oberfläche von Ferroelektrika

Im folgenden Kapitel sollen Modelle für die Elektronenemission von der Oberfläche von Ferroelektrika mit strukturierten Elektroden beschrieben werden. Es gibt derzeit nur phänomenologische Modelle. Dabei spielt die Geometrie der experimentellen Anordnung eine wesentliche Rolle in der Interpretation der Ergebnisse. Zunächst werden daher die unterschiedlichen Anordnungen beschrieben.

Um eine Emission von Elektronen ins Vakuum durch elektrisches Schalten der Polarisierung zu ermöglichen, muss auf der einen polaren Seite eine strukturierte (oder für Elektronen transparente) Elektrode aufgebracht werden, die einer Vollelektrode gegenüber liegt. Dabei gibt es mehrere Möglichkeiten, eine solche strukturierte Elek-



(a)

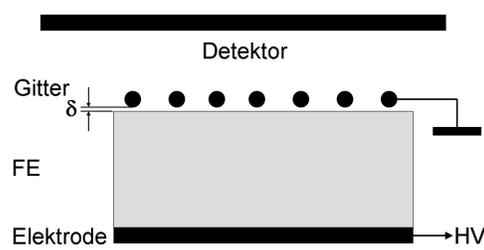


(b)

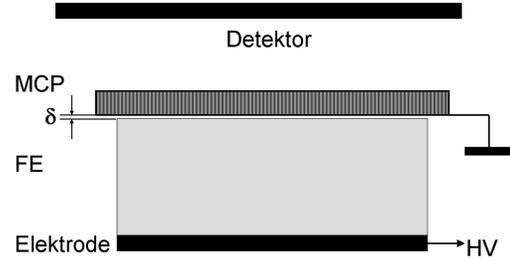
Abbildung 3.6. (a) Die dielektrische Funktion, sowie (b) die spontane Polarisation von TGS und Triglyzinberyllat [Hos57] als Funktion der Temperatur. ϵ_i entsprechen den Dielektrizitätsfunktionen der einzelnen Kristallachsen.

trode auf das Ferroelektrikum zu setzen.

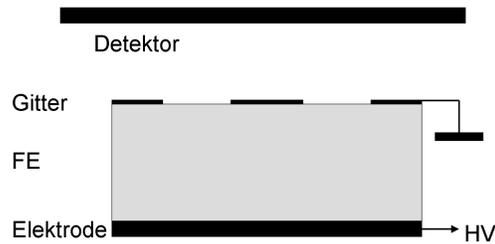
Die erste besteht darin, ein Metallgitter auf die zu beobachtende Seite aufzulegen. Hierbei entstehen sogenannte Tripelpunkte, an denen Vakuum, Elektrode und Ferroelektrikum aneinanderstoßen. Der Kontakt der Elektrode zum Ferroelektrikum



(a) Typ A: Gitter auf die Probenoberfläche aufgelegt



(b) Typ B: plane-to-plane Geometrie (MCP auf die Probenoberfläche aufgelegt)



(c) Typ C: Gitter durch Bedampfen via einer Maske

Abbildung 3.7. Geometrien der vorderen Elektrode für die Untersuchung der ferroelektrischen Elektronenemission.

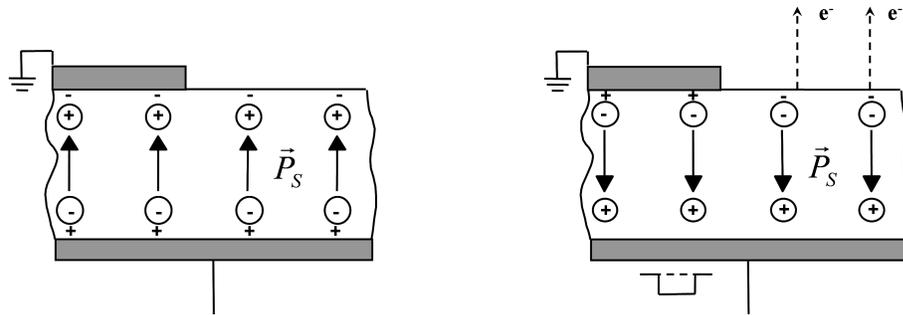
ist dabei allerdings nur an wenigen Punkten der Oberfläche des Ferroelektrikums gewährleistet.

Die zweite Möglichkeit, eine Elektrode auf der beobachteten Oberfläche aufzubringen ist die, dass man eine Vielkanalplatte (Multi-Channel-Plate = MCP) auf die freie Elektrode auflegt [Ros74] und diese gleichzeitig als obere Elektrode verwendet. Rosenman et al. bezeichnen diese Geometrie als plane-to-plane-Geometrie (s. Abb. 3.7) im Gegensatz zur Gittergeometrie, wie sie für starke Emission in der Regel verwendet wird. Mit dieser Methode wurden bislang nur Emissionsströme von bis zu 10^{-7} A/cm² gemessen.

Die dritte Elektrodenanordnung beruht auf dem Aufdampfen einer strukturierten Elektrode im Vakuum. Hierbei hat die Elektrode direkten Kontakt über den gesamten bedampften Bereich, so dass im Gegensatz zu den beiden oben beschriebenen Methoden kein Abstand zwischen der Elektrode und dem Ferroelektrikum entsteht. Dies hat den Vorteil, dass nun keine Emission der Elektronen von unten auf die Elektroden erreicht werden kann. Des Weiteren ändert sich das Schaltvermögen eines Ferroelektrikums. Bei Elektroden, die eine feste Verbindung zum Ferroelektrikum aufweisen, misst man die gewöhnlichen Werte für das Koerzitivfeld. Mit einem Abstand zwischen Elektrode und Ferroelektrikum vergrößert sich dieser Wert.

3.4.1 Ferroelektrische Elektronenemission bei geringen Intensitäten

Um auf einer freien Oberfläche einen elektrisch neutralen Zustand zu erreichen, existieren hier sogenannte Ausgleichsladungen, die umgekehrte Polarität gegenüber dem Ende der spontanen Polarisation des Ferroelektrikums aufweisen. Schaltet man nun das Ferroelektrikum, so können diese Ausgleichsladungen im Vakuum in der Regel nicht abfließen, da die meisten Ferroelektrika gute Isolatoren sind mit elektrischen Leitfähigkeiten von 10^{-16} bis $10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Dies führt zu einem repulsiven Feld auf der Probenoberfläche für Elektronen, wenn die Polarisation vor dem Schalten mit dem positiven Ende auf dieser Oberfläche stand (s.Abb. 3.8).



(a) Im Gleichgewicht vor dem Schalten bei angelegter positiver Gleichspannung an der unteren Elektrode
 (b) Im Ungleichgewicht während des Anlegens eines negativen Spannungspulses an die untere Elektrode

Abbildung 3.8. Schematische Darstellung des Querschnitts durch ein Ferroelektrikum vor und während des schnellen Schaltens.

Um die Emission mit geringer Intensität zu beobachten verwendet man die sogenannte plane-to-plane-Anordnung (Typ B). Die Emission der Elektronen kann hierbei durch den pyroelektrischen Effekt, durch den piezoelektrischen Effekt, durch Phasenumwandlungen und durch elektrisches Schalten der Polarisation realisiert werden. Die beobachteten Emissionsströme erreichen dabei Werte von 10^{-10} bis 10^{-7} A/cm^2 [Ros00].

Nach Rosenman et al. [Ros00] wird die Austrittsarbeit χ an der Probenoberfläche eines Ferroelektrikums durch eine Schicht mit Ausgleichsladungen asymmetrisch für die beiden polaren Enden der spontanen Polarisation verändert ($\Delta\chi_{\pm}$). Dies hat auch Einwirkung auf den Abstand des Leitungsbandes vom Valenzband. Dies ist in Abbildung 3.9 gezeigt. Der Effekt kann sich auf einige 0,1 bis 1 eV belaufen, wie verschiedene Messungen gezeigt haben [Bih76, Bih89, Ros81].

Legt man nun ein Feld an das Ferroelektrikum an (eine polare Fläche ist mit einer Elektrode bedeckt – kein Gap zwischen Elektrode und Ferroelektrikum –, auf

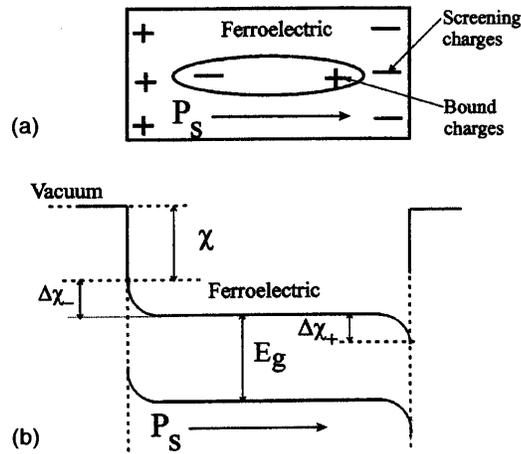


Abbildung 3.9. (a) Ferroelektrikum im Gleichgewichtszustand. (b) Asymmetrie der Austrittsarbeit in der Nähe der polaren Oberfläche eines Ferroelektrikums [Ros00]

der anderen liegt eine Metallplatte auf – Gap zwischen Elektrode und Ferroelektrikum durch Unebenheiten in der Probe –), so erhält man eine Feldverteilung wie in Abbildung 3.10 gezeigt. Durch diese Feldverteilung nach dem Schalten im thermodynamischen Ungleichgewicht erzielt man zwei Effekte [Ros00]:

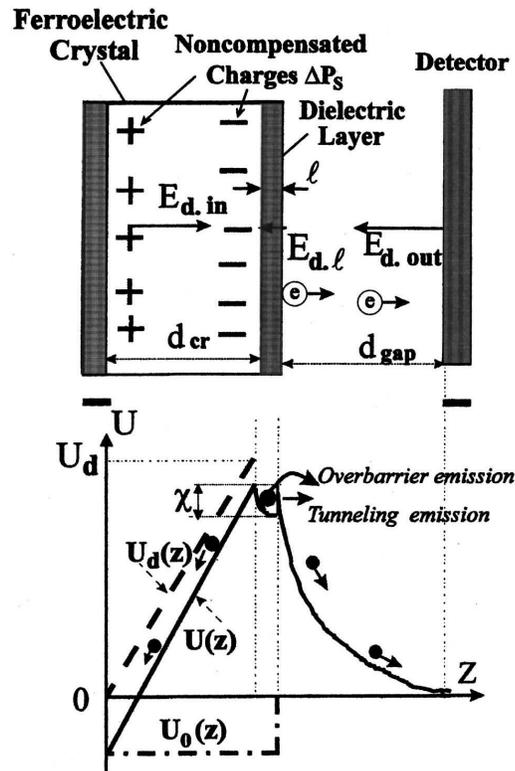


Abbildung 3.10. Energiediagramm der Elektronen im Depolarisationsfeld einer plane-to-plane Anordnung. Das Depolarisationsfeld kann durch pyroelektrisches, piezoelektrisches und elektrisches Schalten der Polarisation erzeugt werden. $U_0(z)$ ist die potentielle Energie eines Elektrons im Gleichgewichtszustand, χ ist die Austrittsarbeit, $U_d(z)$ die Potentialverteilung im Depolarisationsfeld, erzeugt durch ungeschirmte Polarisationsladungen und $U(z)$ die potentielle Energie eines Elektrons im Depolarisationsfeld [Ros00].

1. Einen Tunnelstrom der Ausgleichsladungen durch die Barriere der dielektrischen Schicht.
2. Eine Feldemission durch das hohe repulsive Feld der spontanen Polarisation.

Abbildung 3.10 liegt ein Modell zugrunde, in dem davon ausgegangen wird, dass auf der Oberfläche des Ferroelektrikums, der Dicke d_{cr} eine dielektrische, d.h. nicht ferroelektrische Schicht der Dicke l für die Abschirmung der Ladungen an den Enden der Polarisation zuständig ist (Dielectric Layer). In dieser Schicht baut sich ein Feld auf, welches der Polarisation entgegengerichtet ist $E_{d,l}$. Im Abstand d_{gap} ist ein Detektor positioniert, von dem das Feld $E_{d,out}$ zur Probe anliegt.

Im unteren Bild ist die potentielle Energie des Systems aufgetragen. $U_0(z)$ ist

die potentielle Energie eines Elektrons im Gleichgewichtszustand. Im Ungleichgewichtszustand, erzeugt durch pyroelektrisches, piezoelektrisches und ferroelektrisches Schalten, kann es unausgeglichene Ladungen an den Enden der Polarisation geben (ΔP_s). Mit χ ist die Austrittsarbeit bezeichnet. Durch das Ungleichgewicht wird $U_d(z)$ dieser Energie überlagert. Dadurch ergibt sich im Festkörper die potentielle Energie $U(z)$. Die dielektrische Schicht wirkt wie ein zusätzliches Gap zwischen Ferroelektrikum und Detektor mit einer von 1 abweichenden Dielektrizitätskonstanten. Am Ende dieser Schicht wirkt die gewöhnliche Barriere für den Austritt der Elektronen ins Vakuum und der klassische Tunnelstrom wird emittiert. Durch das Feld der nicht ausgeglichenen Ladungen der Polarisation kann aber auch Emission direkt ins Vakuum erfolgen, da jetzt auch Elektronen mit einer höheren Energie vorhanden sind.

Rosenman et al. berechneten die anliegenden Felder unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Felder an einer gleichmäßigen ebenen Oberfläche:

$$E_{d,in} = \frac{\Delta P_s}{\epsilon_0} \times \frac{1}{\epsilon_{cr} + \frac{d_{cr}}{d_{gap}}} \quad (3.2)$$

$$E_{d,l} = \frac{\Delta P_s}{\epsilon_0} \times \frac{1}{\epsilon_l \left(1 + \frac{d_{gap}}{d_{cr}} \epsilon_{cr}\right)} \quad (3.3)$$

$$E_{d,out} = \frac{\Delta P_s}{\epsilon_0} \times \frac{1}{1 + \frac{d_{gap}}{d_{cr}} \epsilon_{cr}} \quad (3.4)$$

1989 wurde eine Emission von ferroelektrischen Keramiken beobachtet, die um 9 bis 10 Größenordnungen stärker war, als die zuvor beschriebene ferroelektrische Elektronenemission (100 bis 10^5 A/cm²). Für diese Ergebnisse gibt es derzeit noch mehrere Modelle zur Erklärung.

3.4.2 Schnelles Schalten der spontanen Polarisation

Gundel, Riege, Le Bihan und andere gehen davon aus, dass es sich bei diesen Beobachtungen um denselben Effekt handelt, wie bei der ferroelektrischen Emission mit geringer Intensität. Der Hauptunterschied zu den herkömmlichen Emissionsbeobachtungen von Ferroelektrika ist die Geschwindigkeit des Schaltvorganges. Da die Polarisation konstant bleibt, ändert sich der Schaltstrom mit der Schaltzeit:

$$Q = \int I dt$$

Bei Emission aufgrund vom pyroelektrischen Effekt ist die Integrationszeit typischerweise Sekunden, beim elektrischen Schalten mit 50 Hz einige ms und beim gepulsten Schalten einige 10 bis einige 100 ns.

Im Unterschied zu den herkömmlichen Messungen wird für die Emission mit hohen Intensitäten eine Gitterstruktur vom Typ 3 verwendet. Dies führt dazu, dass man einen Elektronendetektor in einem makroskopischen Abstand zur untersuchten Probe aufstellen kann. Typischerweise wird der Impulsgenerator an die rückseitige Elektrode angeschlossen und die vordere befindet sich auf Masse. Um sicher zu stellen, dass die Elektronen nicht durch ein Abziehungsfeld von der Probenoberfläche emittiert werden, befindet sich in vielen Messungen der Elektronendetektor ebenfalls auf Masse.

Verwendet man Amplituden der Spannungspulse von der Größenordnung von 2 bis 10 mal der Spannung, die dem Koerzitivfeld entspricht, so gelingt es, das Ferroelektrikum zumindest in einem Bereich neben der Elektroden zu schalten. Wie groß dieser Bereich ist, hängt zunächst vor Allem von der Geometrie des experimentellen Aufbaus ab, d.h. vom Verhältnis Dicke der Probe zum Abstand der Elektrodenstruktur. Eine Feldverteilung während des Schaltens in einem Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstanten von 500 ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Teil (a) dieser Abbildung zeigt den Fall ohne Extraktionsfeld, wohingegen Teil (b) eine Extraktionsspannung von derselben Größenordnung wie die angelegte Spannung zeigt.

Der normale Anteil des elektrischen Feldes in der Probe ist in der Nähe der Elektroden sehr hoch, wohingegen er mit zunehmendem Abstand abnimmt. Dies führt dazu, dass ab einem bestimmten Abstand von der Elektrode der Wert der Normalkomponente des elektrischen Feldes kleiner wird, als das Koerzitivfeld. Ab diesem Abstand kann das Ferroelektrikum nicht mehr geschaltet werden. Je größer das angelegte elektrische Feld ist, desto weiter kann ein Schalten der spontanen Polarisation erzielt werden.

Man kann nun auch das Schalten der gesamten Oberfläche erzielen. Dabei wird sich das Gegenfeld, das sich durch die Ausgleichladungen bildet, zunächst der Progression des Schaltvorganges entgegenstellen. Erst nach Emission aus den elektrodennahen Bereichen, kann auch in weiter entfernten Bereichen das Schalten erzielt werden und damit die Emission.

Zur Abschätzung der Reichweite der normalen Komponente des elektrischen Feldes haben Rosenman et al. [Ros97] die statische Feldverteilung einer Elektrodenstruktur simuliert. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Rosenman et al. haben die Äquipotentiallinie der Normalkomponente des angelegten elektrischen Feldes eingezeichnet. Sie schließen aus dieser Feldverteilung, dass nur in der Nähe der Elektroden ein Schalten des Ferroelektrikums erreicht werden kann. Zur Bestimmung, wie weit in den freien Bereichen die Polarisation umgeschaltet werden kann, muss man berechnen, bis zu welchem Abstand zur Elektrode die normale Komponente des elektrischen Feldes in mindestens der Hälfte der Probe größer ist als das Koerzitivfeld. Hierdurch sollte ermöglicht werden, die spontane Polarisation über die gesamte Dicke der Probe zu schalten.

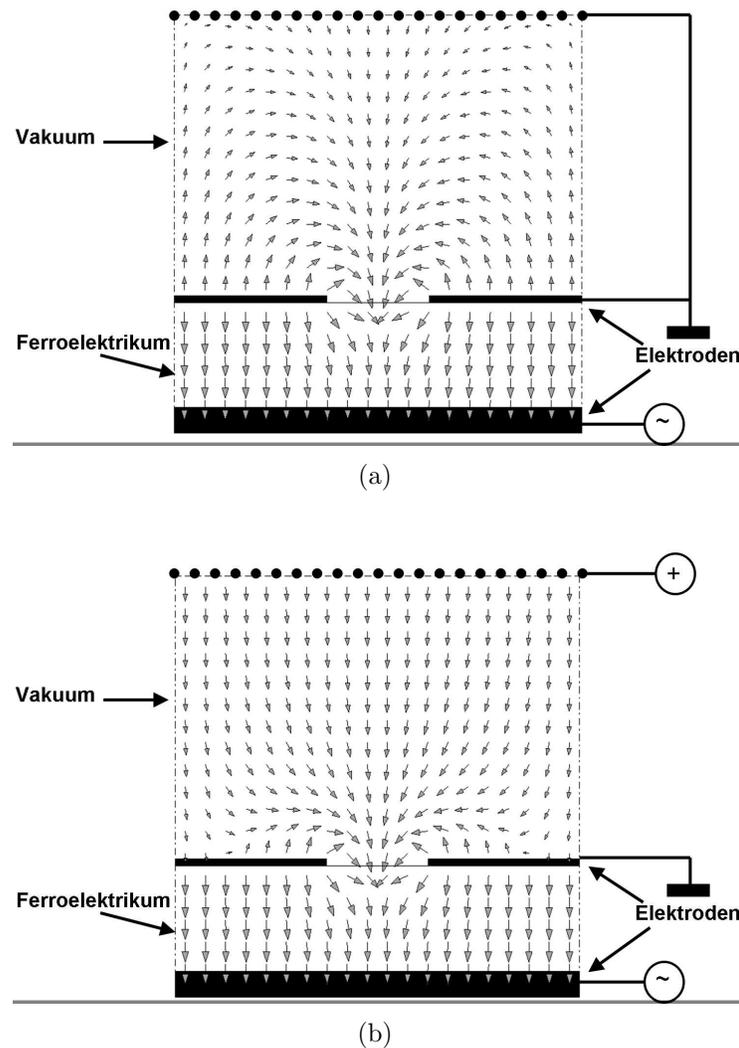


Abbildung 3.11. Feldverteilung für ein Dielektrikum mit $\epsilon_r=500$ während eines Hochspannungspulses [Bra00]; (a) ohne Extraktionsfeld und (b) mit Extraktionsfeld.

Vor dem Schalten wird die Probe durch Anlegen einer positiven Spannung in einen Gleichgewichtszustand wie in Abbildung 3.8(a) gebracht. Erreicht man nun das Schalten der gesamten Probe mit einem negativen Puls an der hinteren Elektrode, so ergibt sich der Zustand wie in Abbildung 3.8(b). Dies ist ein instabiler Zustand, der durch die geringe Leitfähigkeit des Ferroelektrikums zustande kommt ($\sigma \approx 10^{-16} - 10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Ausgleichsladungen, die im Gleichgewicht die Polarisation auf der freien Oberfläche kompensieren, bleiben während des Schalt-

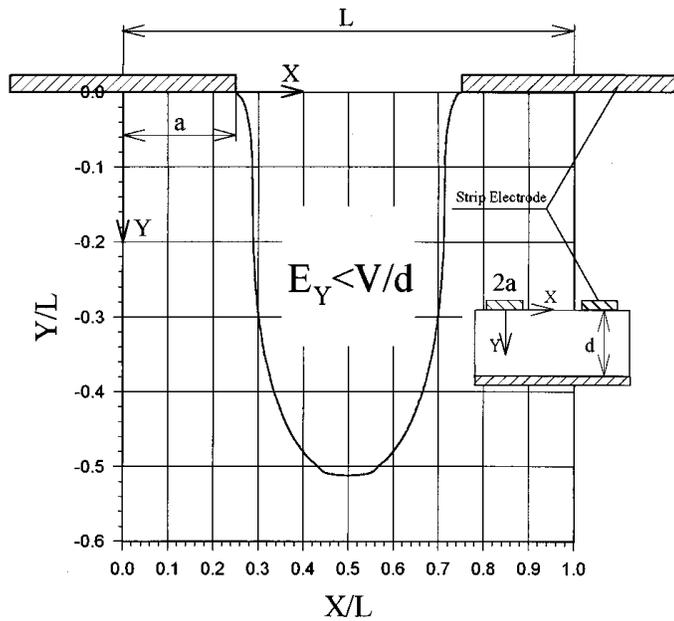


Abbildung 3.12. Feldverteilung im Bereich zwischen den Elektroden nach Rosenman et al. [Ros97]

prozesses weitestgehend erhalten. Ist nun nach dem Schalten das negative Ende der Polarisation auf der freien Oberfläche, so erhält man ein für Elektronen repulsives Potential. Um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, werden Elektronen ins Vakuum emittiert. Die Feldstärken auf der Probenoberfläche können $10^7 - 10^8$ V/cm erreichen [Ros00], wenn man nur einen geringen Abstand zwischen Detektor und freier Probenoberfläche hat (Berechnung für Geometrie Typ B).

3.4.3 Plasma-unterstützte Emission

Als nächstes sollen die Ergebnisse der Emission durch die Erzeugung eines sekundären Plasma interpretiert werden. Hierbei geht man davon aus, dass das tangentielle elektrische Feld auf der freien Oberfläche so groß ist, dass hierdurch ein Plasma erzeugt werden kann. Die Zündung des Plasma geschieht über die ferroelektrische Emission in der Nähe der Elektroden. Diese Interpretation bezieht sich in der Regel auf die Elektrodengeometrie vom Typ A. Durch das Schalten an den Kontakten der Elektrode mit dem Ferroelektrikum werden die Bereiche direkt neben diesen Kontakten, bzw. direkt unterhalb der Elektrode ebenfalls geschaltet. Bei diesen Bereichen handelt es sich um Tripelpunkte Vakuum-Metall-Ferroelektrikum. Dabei entsteht die ferroelektrische Emission mit geringer Intensität in den Bereichen

ohne Kontakt unterhalb der Elektroden. Diese kann dann durch das hohe tangentielle Feld an der Probenoberfläche, welches durch die Elektrodengeometrie erzeugt wird, ein Plasma zünden, das sich dann als virtuelle Elektrode über die gesamte Probenoberfläche ausbreitet und so das Schalten der Bereiche weit entfernt von den Elektroden ermöglicht. Da in einem Plasma in der Regel Ladungsgleichgewicht herrscht, sind die Ladungen der Polarisation abgeschirmt. Mittels eines Extraktionsfeldes werden die Elektronen dann aus dem Plasma herausbeschleunigt. Bei positiven Spannungspulsen auf der hinteren Elektrode können dann auch Ionen emittiert werden. Dieser Effekt ist von dem ferroelektrischen Schalten abhängig und wird von Rosenman et al. [Ros00] als „schaltende Plasmaelektronenemission“ bezeichnet, da sie ein reversibles Schalten des Ferroelektrikums voraussetzt. Auch sind bipolare Wechselfelder nötig, um das Ferroelektrikum zwischen den Emissionszyklen wieder in den Anfangszustand zu versetzen. Die Elektronen stammen zusammen mit Ionen aus destruktiven Prozessen. Im Unterschied zur ferroelektrischen Emission, wie im Abschnitt oberhalb beschrieben, werden bei der plasmaunterstützten Emission ohne angelegtes Extraktionsfeld keine oder zumindest kaum Elektronen emittiert.

3.4.4 Plasma-Erzeugung in Dielektrika

Wenn man unipolare Spannungspulse an die Rückseite der Probe anlegt, egal welcher Polarität, so kann man bei Ferroelektrika mit hoher Dielektrizitätskonstante ($\epsilon_r \gtrsim 500$) ebenfalls Elektronenemission mit hoher Intensität erhalten. Dieser Effekt tritt aber erst bei sehr hohen elektrischen Feldern auf, die etwa zehn mal höher sind, als bei den beiden oberen Kapiteln beschrieben. In diesem Fall erzeugt man durch die hohe Feldstärke in den Tripelpunkten ein Plasma. Dieser Modus wird in der Literatur als „nicht-schaltend“ bezeichnet, da die spontane Polarisation immer im selben Zustand verweilt.

Krasik et al. [Kra99] und Dunaevsky et al. [Dun99] haben diesen Effekt mit einer schnellen CCD-Kamera anhand der Lichtemission aus dem Plasma an einer Triglyzinsulfatprobe beobachtet. Bei diesen Messungen kam die Elektrodengeometrie Typ A zum Einsatz.

Ein weiterer Hinweis für diese Interpretation ist die Beobachtung der starken Elektronenemission von ferroelektrischen Keramiken in der paraelektrischen Phase (Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat PLZT 12/65/35). Auch in dieser Komposition konnte eine Elektronenemission mit Stromdichten von einigen zehn A/cm² mit Feldern von 10 bis 25 kV/cm erzielt werden [Shu96, Shu98]. Dabei wurden sowohl unipolare als auch bipolare Pulse an die Keramik angelegt.

Andererseits konnte von Triglyzinsulfat oberhalb der Curie-Temperatur keine Elektronenemission beobachtet werden [Ros97, Shu97]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es verschiedene Prozesse bei der Erzeugung der Elektronenemission mit hohen Intensitäten gibt.

3.4.5 Weitere Interpretationen

Ein gleichzeitiger Signalbeitrag aus ferroelektrischer Elektronenemission und Emission aus einem Plasma wird von mehreren Autoren beschrieben [Miy97, Zha98a]. Shannon et al. teilen die Elektronenemission in zwei Modi: die plasmaunterstützte helle Mode und die sogenannte dunkle Mode durch Schalten der spontanen Polarisation [Sha97].

Okuyama et al. schlagen einen abrupten Wechsel des dielektrischen Flusses als Alternative zum Schalten der spontanen Polarisation vor [Oku94]. Pleyber et al. schlagen vor, dass es sich bei geringen Intensitäten um Tunnelelektronenemission handelt und dass es bei hohen Intensitäten zu plasmainduzierter Feldemission wird [Ple93].

Wird Elektronenemission während der positiven Halbperiode der an der hinteren Elektrode (gegenüber der beobachteten aufgedampften Gitterelektrode) angelegten Spannung beobachtet, so kann es sich um Feldemission von der Metallelektrode handeln.

Zusammenfassend kann man schließen, dass die Art des Aufbringens der Elektrode einen entscheidenden Einfluss auf das beobachtete Phänomen hat. Dies führt speziell dazu, dass bei Elektroden, die nur aufgelegt werden, sogenannte Tripelpunkte entstehen, die zur Erzeugung eines Plasmas von Bedeutung sind. Da nicht alle Autoren beschreiben, mit welcher Methode sie die Elektroden aufgebracht haben, ist eine abschließende Diskussion der verschiedenen Ansätze nicht immer möglich.

Bei aufgedampften Elektroden gibt es vor allem zwei primäre Phänomene: Feldemission von der Metallelektrode und echte ferroelektrische Emission. Beide können die Zündung eines Plasmas zur Folge haben, welches dann aber als sekundärer Prozess zu betrachten ist. Letzterer kann destruktive Wirkung auf den Emitter haben.

Kapitel 4

Probenpräparation der Ferroelektrika und Charakterisierung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen einer Kooperation des Institut de recherche en électrotechnique et électronique de Nantes Atlantique (IREENA), Université de Nantes, Frankreich und des Instituts für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, Deutschland angefertigt. Ziel dieser Zusammenarbeit ist es, das Know-How aus der Ferroelektrizität in Nantes mit dem der Emissionselektronenmikroskopie zu vereinen.

Die Proben wurden in Nantes zunächst in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.W. Gundel vorcharakterisiert (Kapitel 4) und auf ihre Tauglichkeit für die Emissionselektronenmikroskopie untersucht. Die elektronenoptischen Untersuchungen fanden in Mainz in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Schönhense statt (Kapitel 5). Zu Beginn der Kooperation wurden Proben aus wissenschaftlichen Kooperationen von Prof. Dr. R. Le Bihan (Nantes), später dann kommerziell erhältliche verwendet.

4.1 Probenpräparation

Bevor die Proben für die ferroelektrische Emission genutzt werden können, muss auf beide Seiten eine entsprechende Elektrode aufgebracht werden. Hierzu wurden die Proben ($8 \times 8 \text{ mm}^2$) entlang der Spaltebene gespalten (TGS hat eine Spaltebene, die senkrecht zur **b**-Achse steht) und anschließend poliert, um keine Bruchkanten zu haben. Auf einer Seite wurde eine durchgehende Elektrode aufgedampft ($5 \times 5 \text{ mm}^2$). Auf der Frontseite wurde eine strukturierte Elektrode aufgebracht. Hierzu kamen zwei Methoden zum Einsatz. Da Triglyzinsulfat wasserlöslich ist, kann keine nass-chemische (Photo-)Lithographie angewandt werden. Daher wurde ein Kreuzgitter

durch zweimaliges Bedampfen durch ein Strichgitter aufgebracht. Alternativ dazu konnten kolloidale Kugeln aus Polystyrol in einer Alkoholsuspension aufgetragen werden, welche nach dem Aufdampfprozess mit Aceton abgespült wurden. Der Durchmesser dieser Kolloide beträgt $9,4 \mu\text{m}$. Da die Kolloide beim Trocknen zu Linsen deformiert werden, beträgt der tatsächliche Durchmesser der Löcher $10 \mu\text{m}$. Die Kolloidteilchen liegen stochastisch verteilt auf der Probenoberfläche. Als Durchmesser der Teilchen wurde hier der Nominaldurchmesser der Kolloidteilchen angegeben. Der Basisdruck während des Aufdampfens lag bei $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

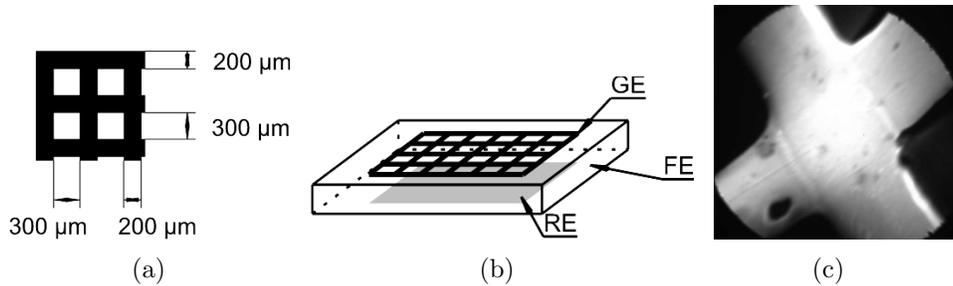


Abbildung 4.1. Kreuzgitterstruktur der Frontelektrode. (a) Die Abmessungen der verwendeten Kreuzgitterstruktur. (b) Darstellung des Aufbaus der Probe. (c) UV-PEEM-Abbildung eines Kreuzes der Elektrodenstruktur aus Gold.

Eine schematische Darstellung der Probe ist in Abb. 4.1 gegeben. In Abb. 4.1(a) sind die Abmessungen der Gitterelektrode auf der Probenoberseite dargestellt, in Abb. 4.1(b) ist die Probe als Ganzes schematisiert und in Abb. 4.1(c) ist eine Abbildung einer Überschneidung der beiden Strichgitterelektroden mit UV-PEEM dargestellt. Hierbei erkennt man, dass das Gitter in zwei Prozessen aufgebracht wird. Das Bild zeigt einen Steg, der über den anderen gelegt ist.

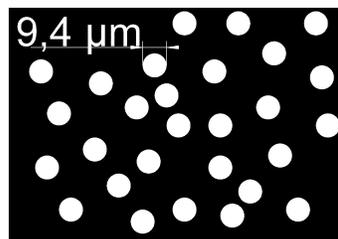


Abbildung 4.2. Schematische Darstellung der oberen Elektrode (Gitterelektrode) bei Verwendung von Kolloidteilchen mit einem Durchmesser von $9,4 \mu\text{m}$ als Aufdampfmaske

Eine schematische Darstellung der mit Kolloidteilchen erzeugten Elektrodenstruktur ist in Abb. 4.2 gegeben.

4.2 Elektrische Charakterisierung, dynamische Limitierung

Die hergestellten Proben wurden zunächst elektrisch charakterisiert.

Bei schnellen Schaltprozessen ist es häufig von Vorteil, keine dynamische Begrenzung durch die Influenz beim Laden des Kondensators zu erhalten. Daher misst man dann den Schaltstrom über einen bekannten Widerstand, siehe Abb. 4.3. Dieser kann jedoch wiederum durch die Strombegrenzung zur Limitierung der Schaltgeschwindigkeit führen. Es können bis zu einigen Ampère pro Quadratzentimeter fließen.

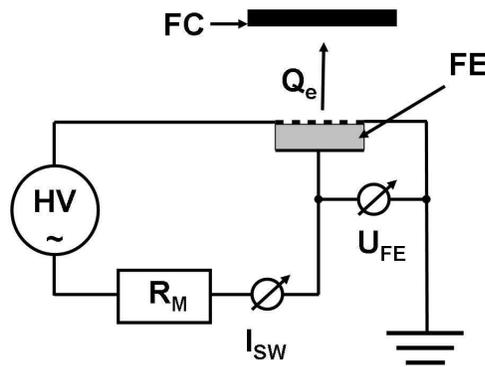


Abbildung 4.3. Messschaltkreis für die dynamischen Messungen eines Ferroelektrikums (FE) über einen ohmschen Widerstand (R_M). An den Punkten I_{SW} und U_{FE} werden der Schaltstrom und die angelegte Spannung gemessen. In dieser Zeichnung wurde bereits der Faradayzylinder (FC) für die Messung des Emissionsstromes (bzw. der Ladung Q_e) schematisch dargestellt.

Dadurch ist es wichtig, einen Messwiderstand R_M zu wählen, dessen Spannungsabfall nicht zu hoch wird, wodurch er die tatsächlich am Ferroelektrikum angelegte Spannung reduziert. Beobachtung dieses Phänomens zeigt, dass die tatsächlich am Ferroelektrikum angelegte Spannung U_{FE} bis auf die dem Koerzitivfeld (40 V/mm) entsprechende Spannung abfällt, da sich das Ferroelektrikum nur oberhalb dieses Feldes während des Schaltens wie ein elektrischer Leiter verhält.

Abb. 4.4 zeigt, dass der Generator in Abb. 4.3 limitiert ist auf einen Strom von maximal 10 mA bei 1000 V angelegter Spannung, so dass ein Strom von 6,5 mA nahe am Maximum des Generators liegt. Die vollen Kreise zeigen die Spannung des Generatorsignals, die offenen die an der Probe tatsächlich anliegende Spannung. Der Trigger des Oszillographen lag in der Mitte des abgebildeten Bereiches. Will man den Strom messen, so kann man nicht den vollen Bereich des Generators ausnutzen, da aufgrund einer Rückkopplung in der Regelleitung die Spannung zusammenbricht.

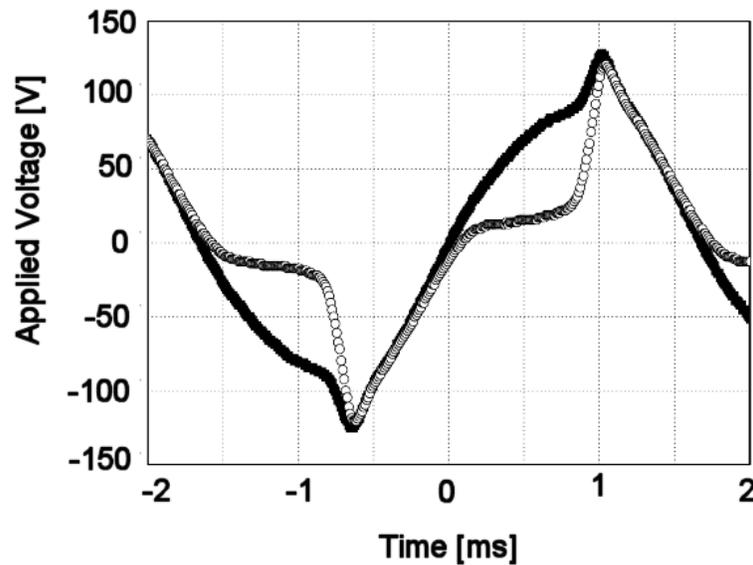


Abbildung 4.4. Messung der am Ferroelektrikum anliegenden Spannung hinter dem Strom limitierenden Messwiderstand R_M . Der Messwiderstand betrug $10\text{ k}\Omega$, was einen Schaltstrom von $6,5\text{ mA}$ ergibt. Die gefüllte Kurve stellt die am Generator erzeugte Spannung dar, die offene Kurve gibt die am Ferroelektrikum tatsächlich anliegende Spannung wieder.

Dies äußert sich in der Abweichung des Generatorsignals vom Sinus unter Last, in diesem Beispiel zum Zeitpunkt 1 ms , wenn der Schaltvorgang des Ferroelektrikums beendet ist.

Um die dynamischen Eigenschaften des TGS besser kennenzulernen, wurde die Abhängigkeit der Schaltdynamik von der angelegten Spannung am Verstärker untersucht. Hierbei wurde ein Messwiderstand von $50\ \Omega$ gewählt, damit die zeitliche Limitierung nicht durch die Strombegrenzung am Messwiderstand herrühren kann. Des Weiteren hat ein Messwiderstand von $50\ \Omega$ den Vorteil der elektrischen Anpassung an einen sonst weitestgehend mit $50\ \Omega$ realisierten Schaltkreis. Man erhält die einzelnen Messergebnisse in Abb. 4.5.

In Abb. 4.5 sieht man den Schaltstrom (oben) und die angelegte Spannung (unten) abgebildet. Man beachte, dass bei 500 V und 700 V der Messbereich für den Schaltstrom nicht derselbe ist, wie für die anderen (900 V , 1100 V und 1200 V). Misst man die Zeit zwischen den beiden Werten von 10% des maximalen Schaltstromes, so erhält man ein Maß für die Schaltzeit. Diese ist in Abb. 4.6 in Abhängigkeit vom angelegten Feld $E=U_{FE}/d$ dargestellt. Da der experimentelle Aufbau keine höheren Felder zuließ, konnte eine Sättigung der Schaltzeit nicht beobachtet werden. Es

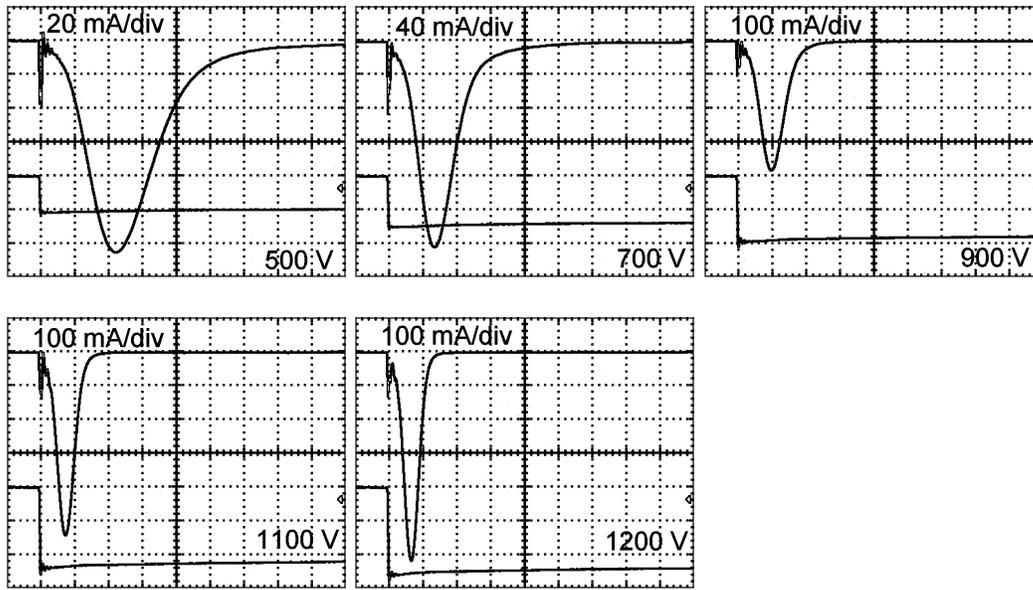


Abbildung 4.5. Abhängigkeit der Schaltgeschwindigkeit von der am Ferroelektrikum der Dicke 1 mm, anliegenden Spannungsamplitude von 500 V bis 1200 V. Die untere Kurve (Rechtecksignal) entspricht der angelegten Spannung U , die obere dem über R_M gemessenen Schaltstrom I_{SW} . Die Zeitbasis für die Abszisse ist $2 \mu\text{s}/\text{div}$.

wurde ein exponentielles Abnehmen der Zeit mit dem angelegten Feld angenommen. Dies ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, siehe Kurve in Abb. 4.6.

Während die Schaltzeit mit dem angelegten Feld abnimmt, bleibt die Polarisation nahezu konstant bei verschiedenen Feldern oberhalb des Koerzitivfeldes. Dies ist in Abb. 4.7 dargestellt. Es wurden drei Proben unterschiedlicher Dicke mit verschiedenen großen Elektroden präpariert. Die Proben hatten eine Dicke von 1,2 mm (A), 1,05 mm (B) und 1,15 mm (C) und die Elektroden hatten eine Fläche von $14,4 \text{ mm}^2$ (A), $16,5 \text{ mm}^2$ (B) und $13,4 \text{ mm}^2$ (C). Man sieht, dass die drei Proben nicht exakt dieselbe Polarisation aufweisen, was auf Fehlstellen in der Leitsilberschicht durch Wegätzen des TGS entstanden sein könnte. Dieses Problem könnte ebenfalls zu dem leichten Anstieg der Polarisation mit zunehmendem Feld unterhalb von 700 V führen. Da TGS eine fast rechteckige Hystereseschleife hat, sollte dies im Idealfall nicht auftreten.

Die Kirchhoffschen Regeln führen dazu, dass die reell am Ferroelektrikum anliegende Spannung verringert wird. Ab einem bestimmten Widerstand kann der Schaltstrom nicht mehr steigen, da das Feld am Ferroelektrikum auf das Koerzitivfeld abfällt. Dies war bei dem verwendeten Stromkreis bereits ab einem Widerstand von $100 \text{ k}\Omega$ bei 1 kV der Fall. Dieses Phänomen kann man in Abb. 4.8 beobach-

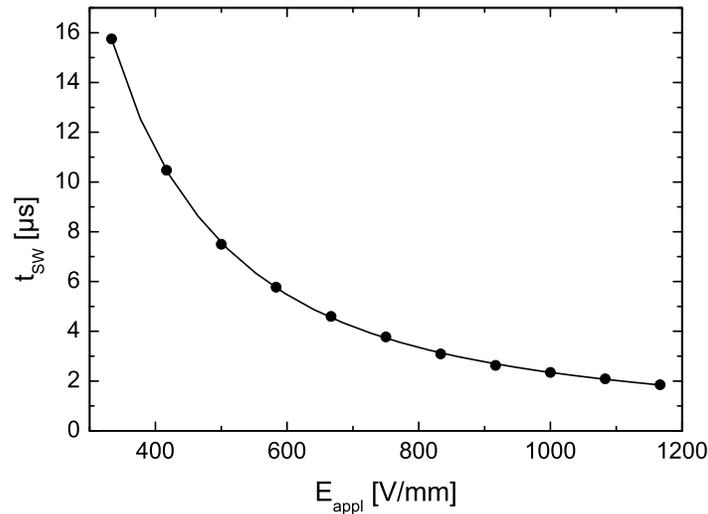


Abbildung 4.6. Schaltzeit in Abhängigkeit vom angelegten Feld E_{appl} . Die Punkte stellen die Messwerte dar, die Kurve ist ein Fit der Funktion $t_{sw} = a \cdot e^{-bE}$.

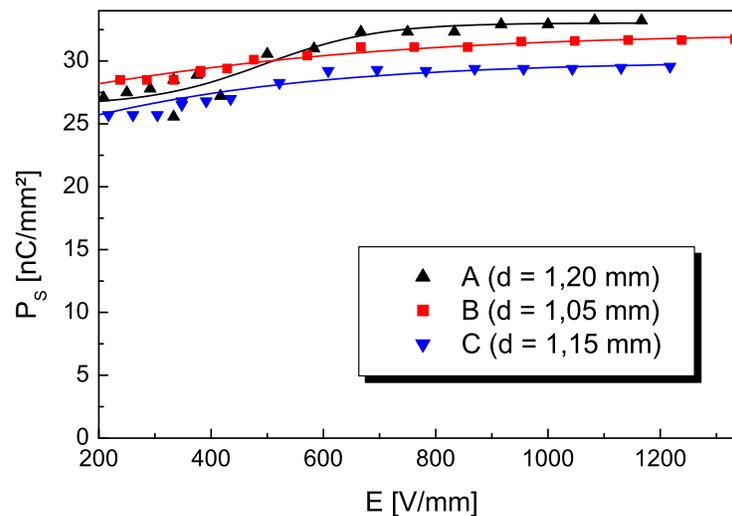


Abbildung 4.7. Sättigungspolarisation P_s in Abhängigkeit vom angelegten Feld für drei Proben (Dicke 1,2 mm (A), 1,05 mm (B) und 1,15 mm (C))

ten. Bei kleinen Widerständen kann man diesen Effekt nicht beobachten, jedoch ab einem Widerstand von 200Ω fällt die Spannung um 5 % ab. Dies bedeutet, dass man im Zusammenhang mit der Diskussion, ob die Schaltzeit vom Feld abhängt,

beachten muss, ob man von dem an der Probe anliegenden Feld redet, oder von dem, welches sich aus der vom Generator erzeugten Spannung errechnet. Des weiteren liefern die meisten Generatoren nur bei Vollast auch den maximalen Strom. Dies führt weiterhin zu verlangsamenden Phänomenen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die experimentell bestimmten Schaltzeiten nur als obere Grenze der tatsächlichen Schaltzeit betrachtet werden können.

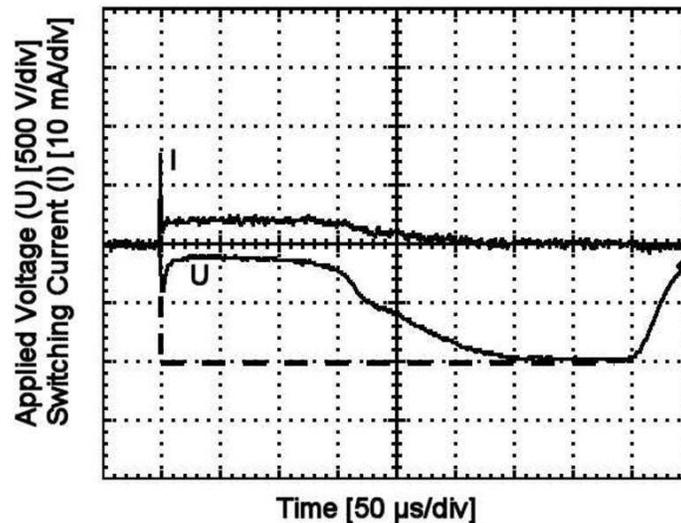


Abbildung 4.8. Abfall des am Ferroelektrikum anliegenden Feldes auf den Wert des Koerzitivfeldes bei einem hohen elektrischen Widerstand. Angelegte Spannung 1000 V. Der ideale Spannungsverlauf ist gestrichelt dargestellt.

4.3 Abbildung der Domänenstruktur mit statischen Methoden

Zur statischen Abbildung von Domänen in Ferroelektrika gibt es folgende experimentelle Methoden:

- optische Doppelbrechung [Mer54, Mil59]
- Rasterelektronenmikroskopie [Le 68]
- chemische domänenspezifische Zersetzung [Mil58a, Hoo55, Mil58b]

- Puderbestäubung [Hat73]
- Verwendung von Flüssigkristallen zur Kontrastbildung [Fur73, Tik78]
- pyroelektrische Sonde [Had76, Had75]

Zur Demonstration der Abbildung von Domänen in TGS werden in Abbildung 4.9 zwei Rasterelektronenmikroskopaufnahmen gezeigt. Es handelt sich um einen senkrecht zur b-Achse geschnittenen Einkristall. Auf die beobachtete Oberfläche wurde eine Elektrode mit einer positiven (a), bzw. negativen Spannung (b) von 500 V aufgelegt und wieder entfernt. Die gegenüberliegende Seite war mit Silberlack bedeckt und lag auf Masse. So wurde das Muster der Elektrode als ferroelektrische Polarisation aufgeprägt.

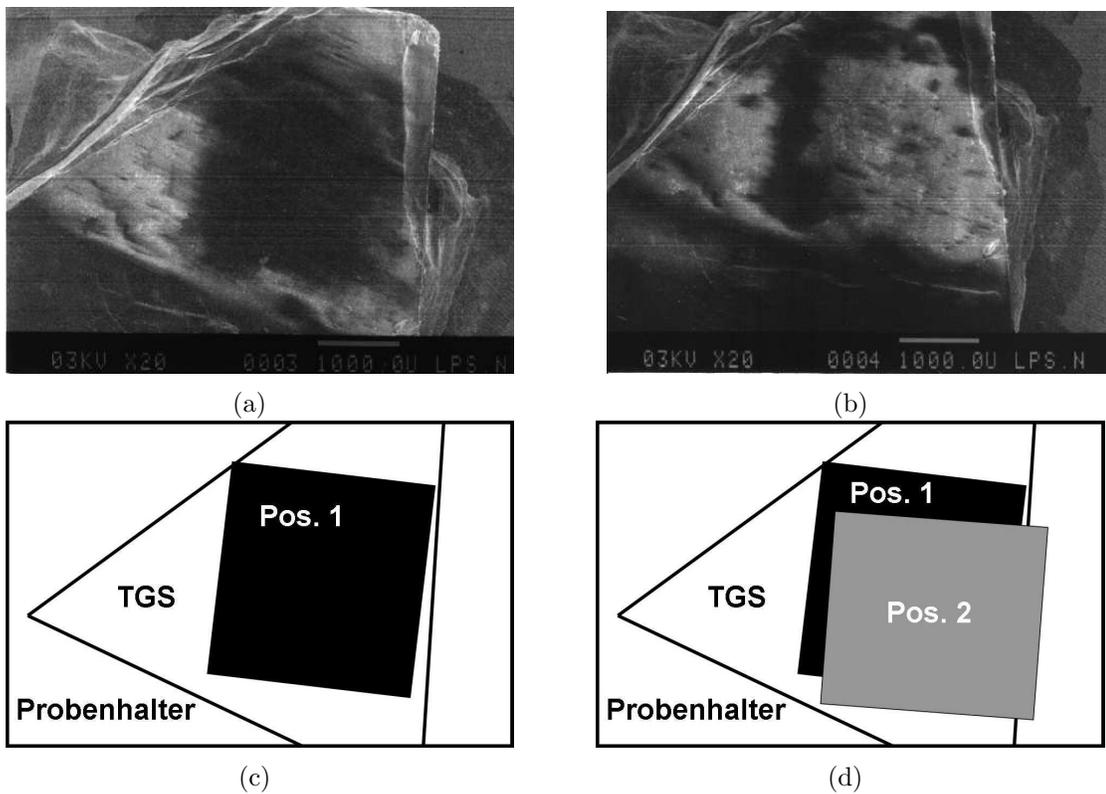


Abbildung 4.9. Domänenabbildung an einem TGS-Einkristall mit dem Rasterelektronenmikroskop. (a) zeigt das Ergebnis nach Anlegen der positiven Spannung, (b) nach dem Anlegen der negativen. In (c) und (d) ist eine schematische Darstellung des abgebildeten Bereiches mit den Auflageflächen der Elektrode gezeigt. Der hellen Balken unterhalb von (a) und (b) hat eine Länge von 1 mm (1000.0U steht für 1000 μm) [Kla98].

Nach Anlegen der positiven bzw. negativen Spannung erschien der Bereich, in dem die Elektrode lag, dunkel bzw. hell im Vergleich zur anderen Polarität. Des Weiteren sieht man in den hellen Bereichen kleine dunkle Punkte, die eine andere Polarität aufweisen. Dies ist eine Eigenschaft des TGS, welches solche kleinen Domänen zur Minimierung der Gibbs-Energie bildet. In der umgekehrten Orientierung der Polarisierung kann man diese Domänen nicht beobachten, da der Elektronenstrahl derart abgelenkt wird, dass die Domänen nicht sichtbar werden. Dies liegt an dem elektrischen Feld auf der Probenoberfläche, das durch die Ausgleichsladungen produziert wird. Bei positiver Seite der Polarisierung auf der Oberfläche ist dieselbe mit negativen Ladungsträgern bedeckt. Dies führt zu einer Ablenkung des Elektronenstrahls weg von dieser Domäne und damit zu einer scheinbaren Verkleinerung der Domäne. In umgekehrter Polarität wird der Elektronenstrahl zur Domäne hingezogen und die Sekundärelektronen werden von der Oberfläche angezogen, wodurch die Domäne größer wirkt.

Ein Schema der Probenoberfläche mit den Positionen der Elektrode beim Anlegen der beiden Spannungen ist in Abb. 4.9 (c) und (d) gegeben. In Position 1 wurde die positive, in Position 2 die negative Spannung angelegt.

Der Versatz des hellen Bereichs ist auf eine leichte Verschiebung der Position beim Auflegen der Elektrode zurückzuführen. Damit ist in (b) der linke und obere Rand der dunklen Domäne aus (a) noch zu sehen. Der Kontrast ist in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen [Le 89].

Kapitel 5

Mikroskopische Untersuchung der ferroelektrischen Elektronenemission

Im Folgenden werden die Messergebnisse der vorliegenden Arbeit präsentiert. Diese teilen sich in die ortsaufgelöste Beobachtung, die Temperaturabhängigkeit im Extraktionsfeld, die Messung des Energiespektrums sowohl integral, als auch lokal aufgelöst und die zeitaufgelöste Beobachtung der ferroelektrischen Emission auf.

5.1 Ortsaufgelöste elektronenmikroskopische Beobachtung der ferroelektrischen Emission

5.1.1 Untersuchungen für verschiedene Elektrodengeometrien

Als erste Messung wurde eine Probe mit einer Kreuzgitterstruktur aus Abbildung 4.1 im Emissions-Elektronenmikroskop untersucht. Diese wurde mit einer sinusoidalen Wechselspannung von 300 Hz und einer Amplitude von 200 V angeregt. Die CCD-Kamera integrierte über eine Sekunde, so dass das entstandene Bild einer Integration über 300 Zyklen entspricht. Das der Probe gegenüberliegende Linsenelement, der Extraktor lag bei allen Messungen auf 2 kV im Abstand von 2 mm. Um eine laterale Zuordnung der ferroelektrischen Elektronenemission zu der Elektrodenstruktur zu gewährleisten, wurde vorab ein Photoemissionsbild der Probenoberfläche aufgenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.1 (a) gezeigt. Die dunklen Stellen entsprechen der freien Oberfläche des TGS, die hellen Bereiche der Goldelektrode, welche aufgrund der höheren Elektronenausbeute von Gold hell erscheint. In (b) ist schematisch die Oberfläche dargestellt. Die Elektrode hatte aufgrund der Präparation einige De-

fekte, welche im hellen Bereich der Elektrode als dunkle Stellen zu erkennen sind. In (c) ist das zugehörige ferroelektrische Emissionsbild abgebildet. Da die ferroelektrische Emission direkt abgebildet wird, entspricht nunmehr zunehmende Helligkeit in den Emissionsbildern intensiverer Emission. Man erkennt in Abb. 5.1 (c) einige helle Emissionsflächen, die auf zwei Linien parallel zum Saum der Elektrode liegen. Vergleicht man die Lage dieser Flächen mit dem Photoemissionsbild, so stellt man fest, dass die Elektronen vom freien Bereich in der Nähe der Kante und von den Defekten (Kratzern) der Elektrode stammen.

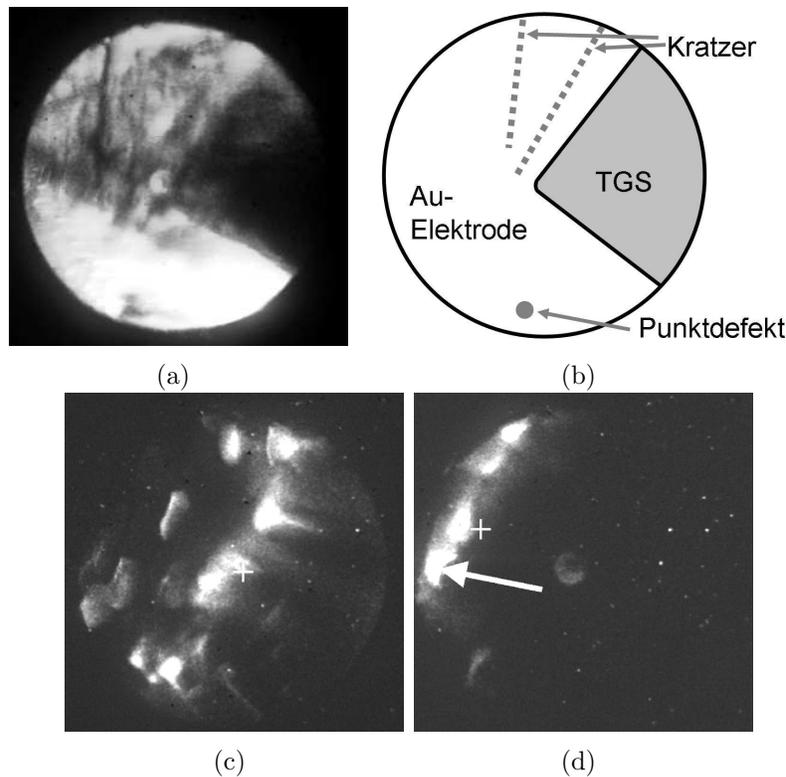


Abbildung 5.1. Darstellung der Ortskorrelation der FEE einer TGS-Probe mit Kreuzgitter-Elektrodenstruktur. (a) UV-PEEM Abbildung der Oberfläche; (b) Schematische Darstellung der Oberfläche; (c) FEE Abbildung und (d) FEE Abbildung nach Verschieben der Probe um $100 \mu\text{m}$. Der Pfeil und das Kreuz skizzieren diese Verschiebung; Gesichtsfeld $350 \mu\text{m}$ [Kla01a].

Im Anschluss wurde die Probe um $100 \mu\text{m}$ nach links oben relativ zu (c) verschoben. Die Orientierung der Verschiebung liegt an der Orientierung der CCD-Kamera relativ zu den Achsen des Manipulators. Man erhält Abb. 5.1 (d); Die Verschiebung der Probe wurde als Pfeil eingezeichnet. Die linke Reihe der hellen Emissionsflächen liegt außerhalb des abgebildeten Bereiches von (d) und die andere Linie liegt am

oberen linken Bildrand. Da die Oberfläche nicht im elektrischen Gleichgewicht ist, entstehen starke Felder am Elektrodenrand, so dass dort Aberrationen in der Abbildung auftreten können. Dies kann dazu führen, dass die emittierenden Flächen verzerrt dargestellt werden.

Durch das Verschieben der Elektrode um $100\ \mu\text{m}$ konnte festgestellt werden, dass der Maßstab der ferroelektrischen Emissionsbilder weitgehend erhalten bleibt. Im Verlauf dieser Messungen stellte sich heraus, dass nach mehreren Minuten Emissionsbetrieb mit 300 Hz die Elektrode zerstört war. Dies kann an der schlechten Haftung für Gold auf TGS liegen. Daher wurden im Folgenden Elektroden aus Chrom verwendet und es wurde die ferroelektrische Elektronenemission der Loch-Gitterstruktur aus Abbildung 4.2 untersucht. Eine reine Chrom-Elektrode stellte sich jedoch bezüglich der Photoemissionsbilder als nachteilig heraus. Die Elektronenausbeute für das verwendete Lichtspektrum (Quecksilberlampe mit 4,9 eV Photonenenergie) fällt für Chrom und TGS nahezu identisch aus, so dass man keinen Kontrast im Photoemissionsmodus erzielen konnte. Dies verhinderte eine Abbildung der Elektrode mit Photoemission zum Vergleich. Die Elektroden haften allerdings wesentlich besser auf der Probenoberfläche. Die ferroelektrischen Emissionsbilder sind in Abbildung 5.2 gezeigt.

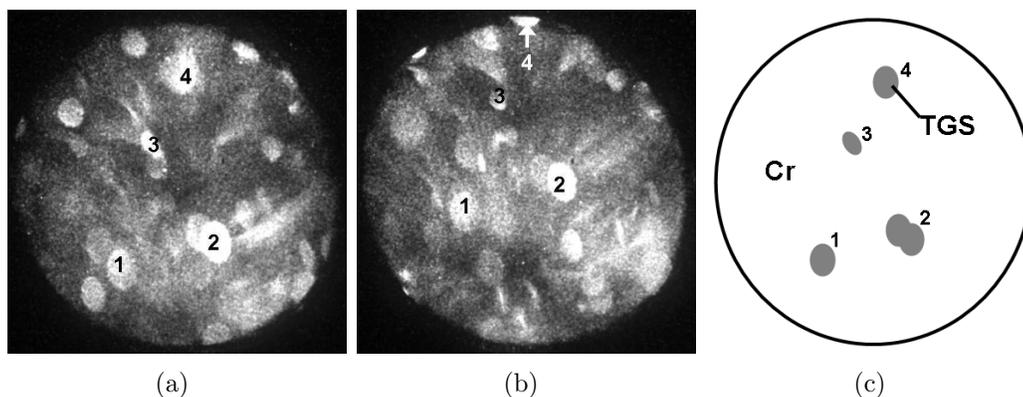


Abbildung 5.2. (a,b) Muster der ferroelektrischen Emission bei einer TGS-Probe mit $10\ \mu\text{m}$ -Löchern in der Cr-Deckelektrode. Der Maßstab ist sichtbar durch Verschieben der Probe um $100\ \mu\text{m}$. Die Zahlen markieren identische helle Emissionsflächen. (c) Elektrodenstruktur (schematisch). Gesichtsfeld $550\ \mu\text{m}$.

Man erkennt mehrere runde und ovale helle Bereiche auf einem dunkleren Hintergrund. In der Nähe des Zentrums liegt eine Doppelstruktur (2) von zwei sich überlagernden Emissionsflächen. Oberhalb, knapp unterhalb des Bildrandes, befindet sich eine weitere recht starke Emissionsfläche (4). Diese findet sich in Abb. 5.2 (b) nach einer Verschiebung von $100\ \mu\text{m}$ nach oben in der Mitte ganz am oberen Bildrand. Alle Emissionsflächen sind etwa um den gleichen Betrag nach oben gewandert.

Betrachtete man die Bilder mit dem bloßen Auge in „Echtzeit“, so fiel eine starke Fluktuation der Intensität auf der Sekunden-Zeitskala auf, d.h. die Intensität der einzelnen Emissionszentren pulsierte unregelmäßig. Daher kann es bei einer Belichtungszeit von nur einer Sekunde vorkommen, dass verschiedene Emissionszentren in dem einen Bild heller erscheinen, als in dem anderen. Dies wurde bei allen Proben beobachtet. Daher erscheint in (a) links unterhalb von (1) ein weiteres Emissionszentrum, wohingegen in (b) dieses kaum zu sehen ist. Das helle Zentrum unterhalb von (2) in (b) verhält sich dagegen umgekehrt.

Die hellen Streifen (z.B. rechts von (2)) des Gesichtsfeldes scheinen von einer Emission von der Chromelektrode herzustammen. Dies wird in Abschnitt 5.2 noch ausführlicher diskutiert.

Dass nahezu alle Emissionszentren in diesen beiden Bildern oval erscheinen kann an einem Misalignment der Probe liegen, was zu Astigmatismus führt. Dies konnte nicht behoben werden, da kein Photoemissionsbild der Elektrodenstruktur möglich war, um dies zu korrigieren. Auch eine Korrektur mittels der Stigmatoreinheit des Emissions-Elektronenmikroskops reichte nicht aus, da diese auf Elektronen mit einer Startenergie von 0 bis 1 eV ausgelegt ist und, wie in Abschnitt 5.2 gezeigt wird, die ferroelektrische Emission eine Energiebreite von einigen zehn eV hat. Dies führt zu weiteren Bildfehlern, auf die dort ebenfalls eingegangen wird.

Die stochastische Verteilung der Emissionszentren ist auf die Präparationsmethode zurückzuführen. Die Kolloidteilchen werden in einer Emulsion aufgetragen und setzen sich dann beim Trocknungsprozess stochastisch auf der Oberfläche nieder. Dabei wurde im Lichtmikroskop beobachtet, dass sich ab einer gewissen Flächenkonzentration die Teilchen gerne zu Clustern vereinigen.

Misst man die Verschiebung von $100 \mu\text{m}$ im Bild und berechnet daraus die Größe der Emissionszentren, so ergibt sich eine mittlere scheinbare Größe von $45 \times 60 \mu\text{m}^2$. Dies ist um einen Faktor 5 größer als erwartet. Die Polystyrolkugeln hatten einen Durchmesser von $10 \mu\text{m}$. Die Überhöhung der scheinbaren Größe kann man auf lokale Felder nahe der Emissionszentren, die chromatische Aberration (s.u) und evtl. Raumladungseffekte während der Emission zurückführen. Ein Schema über die lokalen Felder an der Probenoberfläche während des Schaltvorganges ist in Abbildung 5.3 gegeben.

Aus diesem Schema geht hervor, dass Elektronen mit niedriger Energie zum einen auf die obere Elektrode zurückbeschleunigt werden können (Trajektorie rechts außen), zum anderen nicht geradlinig die Probe verlassen (linke Trajektorie). Die Trajektorien werden derart deformiert, dass eine virtuelle Vergrößerung des Emissionszentrums entsteht.

Um zunächst sicher zu stellen, dass die beobachtete Elektronenemission reversibel und zerstörungsfrei auf ferroelektrisches Schalten zurückzuführen ist, wurde folgende Messreihe aufgenommen: Zunächst wurde die Probenoberfläche mit regulärer UV-Photoemission in Emissions-Elektronenmikroskop betrachtet. Anschlie-

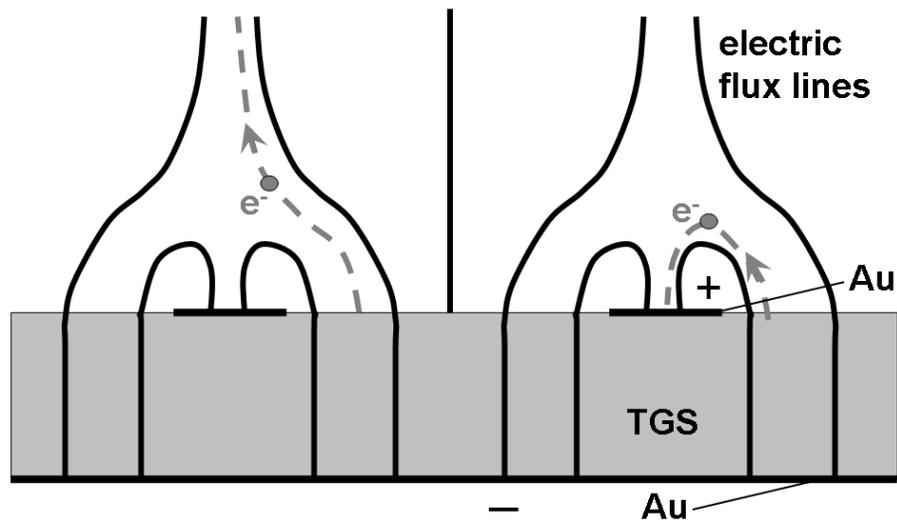


Abbildung 5.3. Schema der Feldlinien (schematisch) während des Schaltvorganges.

ßend wurde die ferroelektrische Elektronenemission beobachtet und zuletzt wurde wieder ein UV-PEEM-Bild des selben Probenbereiches aufgenommen. In Abbildung 5.4 ist eine entsprechende Serie gezeigt.

Beide UV-PEEM-Bilder (a) und (c) sind praktisch identisch. Dies zeigt, dass sich die Probe während des ferroelektrischen Emissionsprozesses mechanisch nicht verändert hat. Die hellen Bereiche entsprechen in diesen Bildern wiederum der Goldelektrode und die dunklen Bereiche der freien Oberfläche des TGS. Im ferroelektri-

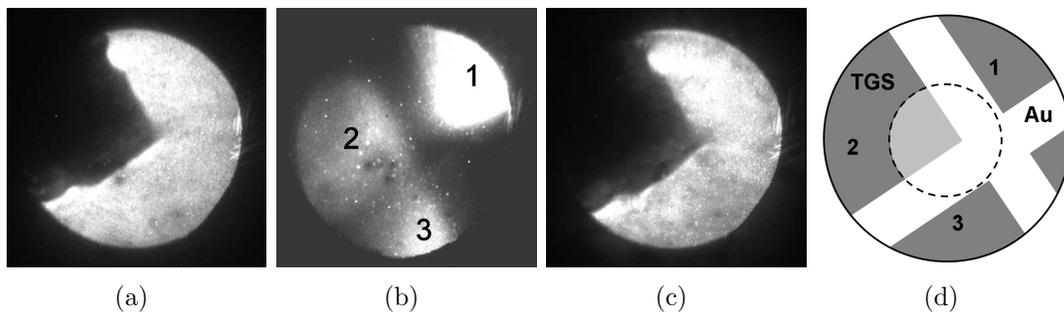


Abbildung 5.4. Überprüfung der Zerstörungsfreiheit der ferroelektrischen Emission. (a) und (c) PEEM-Bilder; (b) FEE-Bild bei einer angelegten Wechselspannung von 200 V; (d) Skizze des Gesichtsfeldes für PEEM (gestrichelt) und FEE (durchgezeichnet).

sehen Elektronenemissionsbild (b) ist das beobachtete Gesichtsfeld um etwa einen Faktor 2 vergrößert. Dies führt dazu, dass im oberen rechten und unteren linken Bildbereich ebenfalls Elektronenemission zu beobachten ist. Einen Beitrag zur Veränderung des Gesichtsfeldes liefern hier ebenfalls lokale Felder an der Probenoberfläche. Diese führen dazu, dass die Elektronen am Bildrand in Richtung der Goldelektrode, d.h. das Gesichtsfeld hinein gedrängt werden (vgl. Abb. 5.3). Eine weitere Ursache für die unterschiedliche Vergrößerung liegt in der stark differierenden Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen während der ferroelektrischen Elektronenemission und der UV-Photoemission. Im ersteren Fall liegt eine Breite der kinetischen Energieverteilung von mehreren zehn eV vor [Bie98], im letzteren Fall ist diese nur einige 100 meV breit. Da das Emissions-Elektronenmikroskop für die Abbildung von niederenergetischen Elektronen optimiert ist, verändert sich der Abbildungsmaßstab durch die chromatische Aberration innerhalb von etwa 40 eV bereits stark. Aus den gleichen Gründen ist die abgebildete Struktur im FEE-Bild (b) im Vergleich zu (a) und (c) sehr unscharf. Hier resultiert die Emission in (b) flächig von den TGS-Bereichen. Der obere rechte TGS-Bereich (1) ist in der Intensität stark erhöht.

5.1.2 Abhängigkeit der ferroelektrischen Emission von der angelegten Spannung

Zur Überprüfung, ob es sich bei den beobachteten Signalen wirklich um ferroelektrische Elektronenemission handelt, wurde die Emission in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Wechselfeld untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 gezeigt.

Die angelegte Spannungsamplitude wurde von Bild zu Bild jeweils um 20 V erhöht, wobei eine Frequenz von 300 Hz und eine Belichtungszeit der CCD-Kamera von einer Sekunde gewählt wurden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Integration über 300 Schaltzyklen. Bei einer Dicke der Proben von etwa 100 μm entspricht die maximale Amplitude der angelegten Spannung einem elektrischen Wechselfeld von 2 kV/mm. Diesem Wechselfeld ist in den freien Bereichen des TGS das konstante Extraktorfeld von 1 kV/mm überlagert.

In der Bilderserie in Abbildung 5.5 werden mit zunehmender angelegter Spannung helle Bereiche sichtbar, deutlicher und weiter ausgedehnt, was eine ansteigende Elektronenemission dieser Bereiche andeutet. Ab Spannungsamplituden von 120 V erkennt man ein dunkles Kreuz in der Nähe des Bildzentrums. Dieses entspricht der metallisierten Oberfläche der Gitterelektrode, welche im zugehörigen UV-PEEM Bild (Abbildung 5.5(1)), dargestellt ist. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Teil 5.1.1 erkennt man, dass die Emissionsbereiche im FEE-Bild größer erscheinen und folglich die Elektrode kleiner erscheint. Dadurch erscheint das Elektroden-

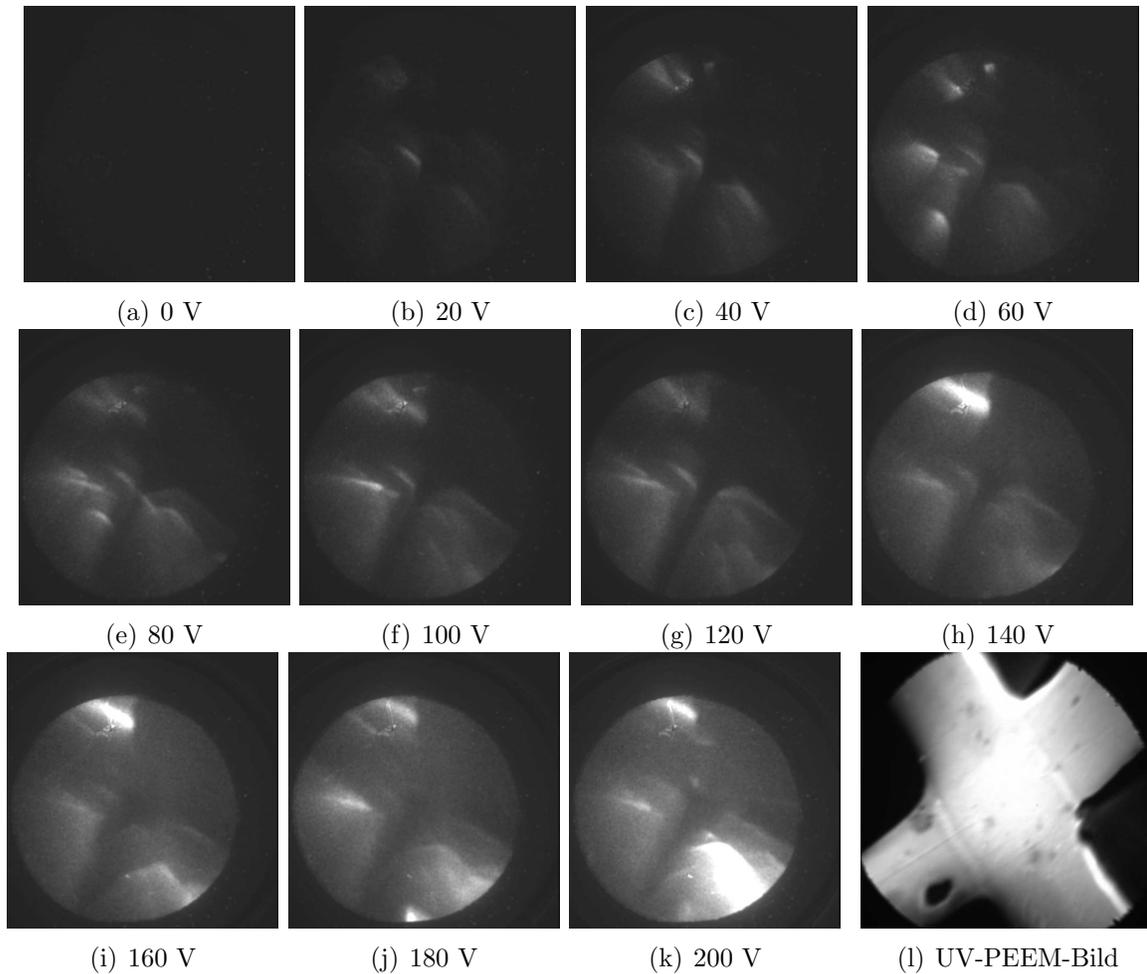


Abbildung 5.5. (a-k) Elektronenemission einer TGS-Probe mit Kreuzgitter-Elektrode als Funktion der angelegten Spannungsamplitude von 0 V bis 200 V (entspricht einem angelegten elektrischen Wechselfeld von 0 bis 2 kV/mm) in 20 V-Schritten. Die FEE-Bilder wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Gesichtsfeld beträgt etwa $550 \mu m$. In (l) ist ein UV-PEEM-Bild desselben Probenbereiches (mit verändertem Vergrößerungsfaktor) gezeigt. Im Gegensatz zu den FEE-Bildern (a-k) erscheint in (l) die Elektrode hell.

kreuz (dunkler Bereich) nur etwa $70 \mu m$ breit, obwohl es in Wirklichkeit $200 \mu m$ breit ist. Die Ursache für die scheinbare Verbreiterung der Emissionsbereiche wurde in Abb. 5.3 illustriert. Wie in 5.1.1 diskutiert, ist das Gesichtsfeld in (a-k) aufgrund der höheren mittleren kinetischen Energie der FEE-Elektronen größer als im PEEM-Bild (l). Hinzu kommt die Bildverzerrung in den FEE-Bildern infolge der lokalen elektrischen Felder.

Ab einer Spannungsamplitude von 120 V fluktuiert die Intensität der ferroelektrischen Emission auf einer Sekunden-Zeitskala. Dieses Phänomen wurde bei allen untersuchten Proben beobachtet. Daher kann es bei einer Integration von einer Sekunde vorkommen, dass die Intensität einzelner Bereiche mit steigender Spannungsamplitude variiert. Dies ist der Fall für den Emissionsbereich am linken oberen Rand des Bildes. Dieser ist bei 160 V deutlich heller als in den darauffolgenden Bildern mit höherer Spannung.

In Abbildung 5.6 ist die mittlere Intensität des gesamten Gesichtsfeldes, d.h. der Emissionsstrom gegen die angelegte Spannungsamplitude aufgetragen. Hier erkennt man klar, dass ab einer Amplitude von 20 V die Emission einsetzt. Dies liegt deutlich über dem Wert, der sich aus dem Koerzitivfeld ergäbe, nämlich 4 V. Dies war aber zu erwarten, da alle bisherigen Experimente gezeigt haben, dass die Emission erst weit über dem Koerzitivfeld anfängt. Dies liegt vermutlich daran, dass in den nicht-metallisierten Bereichen das Feld schnell abnimmt und daher ein Schalten dieser Bereiche erst bei Feldern deutlich über dem Koerzitivfeld möglich ist.

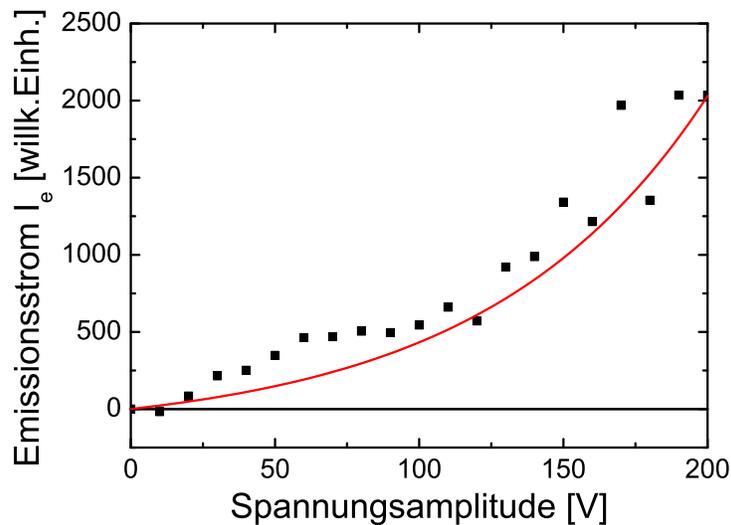


Abbildung 5.6. Mittlere Intensität der hellen Bereiche in Abb. 5.5. Die Meßpunkte wurden durch eine Exponentialfunktion angefitet (gestrichelt).

Des Weiteren stellt man fest, dass bei Spannungsamplituden oberhalb von 120 V kein kontinuierlicher Verlauf der Intensität mit der Spannung mehr vorliegt. Es treten die oben schon erwähnten zeitlichen Fluktuationen auf. Dieser Effekt kann außerdem darauf zurückgeführt werden, dass das elektrische Feld im Innern des Kristalls inhomogen ist. Durch geringfügige Dickenschwankungen kann es vorkommen, dass einzelne Bereiche früher geschaltet werden, als benachbarte. Wenn die Spannung nun

erhöht wird, so werden dann auch die benachbarten Bereiche geschaltet. Da diese elektrisch auf der Oberfläche neutral sind, sind zunächst genügend Elektronen auf der Oberfläche für die Emission vorhanden. Im Verlauf der Zeit nimmt die Oberflächenladung ab, was zu einer geringeren Intensität führt. Durch die Ausgleichsladungen auf der Probenoberfläche entsteht dann zunächst ein Gegenfeld, welches die Emission hemmt. Nach einer gewissen Zeit sind die Bereiche dann wieder näher am Gleichgewicht, wodurch sie wieder in der Intensität ansteigen. Die beobachtete Intensität spiegelt dieses Ungleichgewicht der Ladungen wieder.

In Abbildung 5.6 wurde eine exponentielle Kurve (Linie) eingetragen. Diese beschreibt den Verlauf der Intensität der ferroelektrischen Emission mit der Spannungsamplitude zufriedenstellend, wenn man die Fluktuationen herausmittelt. Im Bereich von 25 bis 75 eV liegen die Meßpunkte signifikant über der Fitkurve, d.h. es liegt kein reines Exponentialgesetz vor.

5.1.3 Temperaturabhängige Beobachtung der ferroelektrischen Elektronenemission

Wenn die beobachtete Emission mit den ferroelektrischen Eigenschaften zusammenhängen soll, so sollte sie oberhalb der Curie-Temperatur verschwinden. Dies wurde im folgenden Abschnitt untersucht. Dabei erhielt man die temperaturabhängige Serie von Emissionsbildern in Abbildung 5.7 (a-f).

In Abbildung 5.7 (g) ist ein UV-PEEM-Bild der beobachteten Probenstelle gezeigt. Im oberen Bildbereich erkennt man als dunklen Bereich die freie Oberfläche des TGS. Etwa in der Mitte des Gesichtsfeldes verläuft ein Defekt (Kratzer) in der Elektrode, siehe Skizze (h).

Die Probe wurde mit einer 300 Hz Wechselspannung mit einer Amplitude von 100 V zur Emission angeregt. In Abbildung 5.7 (a-d) sieht man an der Stelle des Defektes in der Elektrode einen hellen Streifen, der im Vergleich zum PEEM-Bild (g) stark verbreitert erscheint. Die beobachtete Verbreiterung liegt bei ca. $35 \mu\text{m}$. Dies stimmt qualitativ mit den Beobachtungen der $10 \mu\text{m}$ -Strukturen (Abbildung 5.2) überein, wo für eine Spannungsamplitude von 200 V eine Verbreiterung von $45 \mu\text{m}$ gemessen wurde.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die beobachtete Emission kontinuierlich ab, bis sie bei 32°C verschwindet. Während des Abkühlens erschien die Elektronenemission wieder und stieg reversibel wieder an.

Obwohl die Bilder qualitativ die erwartete Temperaturabhängigkeit zeigen, zeigt sich eine deutliche Abweichung zwischen der Temperatur, bei der die Emission verschwindet (32°C), und dem Literaturwert der Curie-Temperatur des TGS (49°C).

Zum Vergleich wurde die spontane Polarisierung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. In Abbildung 5.8 (a) ist die spontane Polarisierung als Funktion

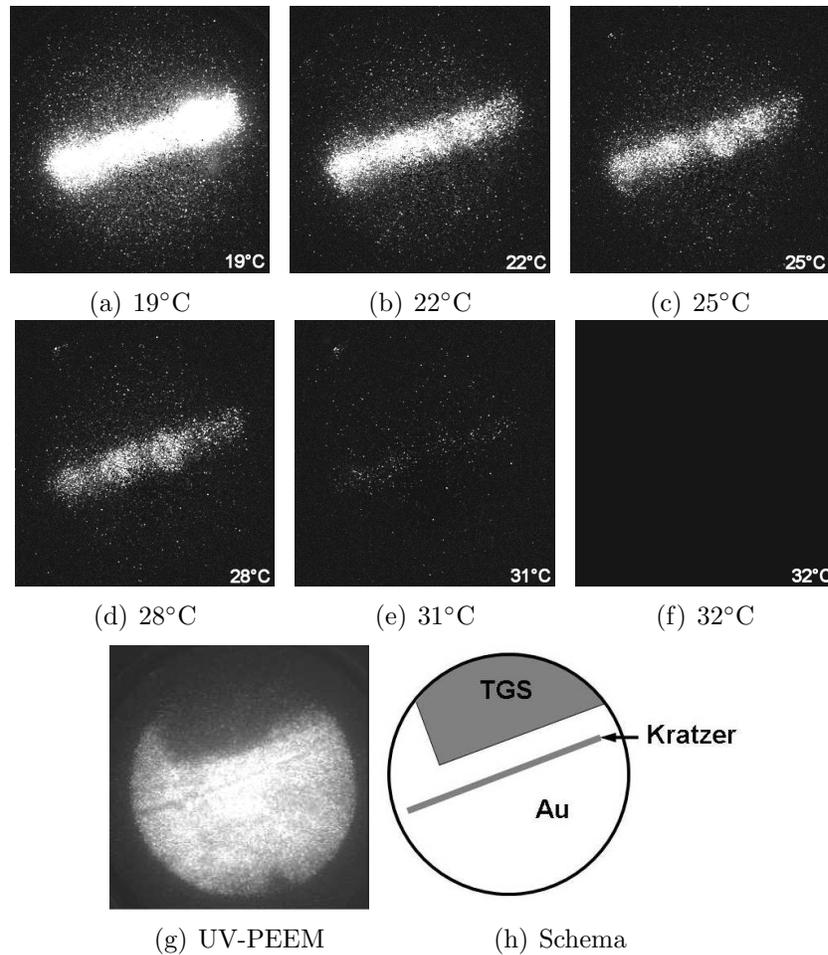


Abbildung 5.7. (a-f) Bilderserie der ferroelektrischen Emission von TGS in Abhängigkeit von der Probestemperatur. Die Spannungsamplitude betrug 100 V. (g) UV-Photoemissionsbild der selben Stelle, mit einem freien TGS-Bereich (*dunkel*) oberhalb der Gold-Elektrode (*hell*). (h) Schematische Darstellung des Gesichtsfeldes des PEEM-Bildes. Das abgebildete Gesichtsfeld beträgt $550 \mu\text{m}$ [Kla01b].

der Temperatur für ein angelegtes Extraktionsfeld von 2 kV/mm aufgetragen. Die Messgröße ist die Integration über den Schaltstrom I_S .

Diese Messung ergab, dass das Anlegen der Extraktorspannung zu einem Verschwinden der spontanen Polarisation bei etwa 38°C führt. Da das Extraktionsfeld der Objektivlinse (1 kV/mm) in das TGS eindringt, wird das angelegte sinusöidale Wechselfeld durch das Extraktionsfeld überlagert und resultiert in einem (asymmetrischen) „Bias“ der Schaltspannung. Dies führt zu einem Verschwinden der spontanen Polarisation oberhalb einer kritischen Temperatur. Bei ausgeschaltetem Extraktionsfeld wurde die wohlbekannte Phasenübergangstemperatur des TGS von 49°C

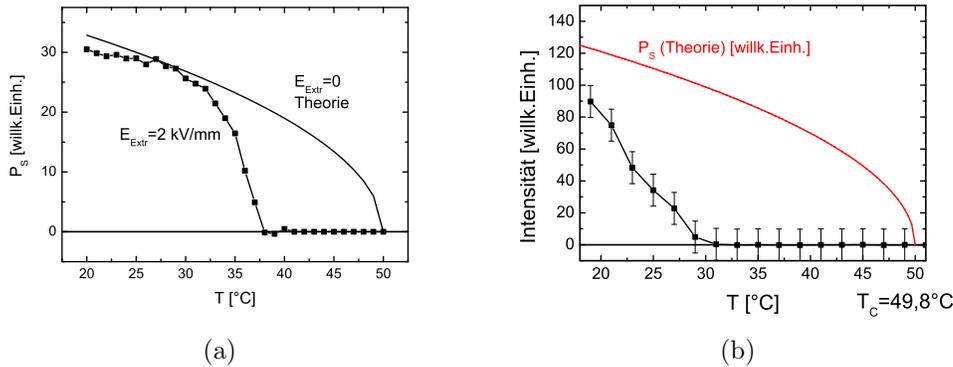


Abbildung 5.8. (a) Spontane Polarisation als Funktion der Temperatur für ein angelegtes Extraktionsfeld von 2 kV/mm. Die experimentellen Punkte wurden durch das Messen des Schaltstromes I_S in der Messanordnung Abb. 4.3 erlangt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die theoretische Erwartung der spontanen Polarisation ohne Feld. (b) Mittlere Intensität des Emissionsstromes I_{em} als Funktion der Temperatur. Die Daten wurden durch Mittelung über das gesamte Gesichtsfeld in der Bilderserie von Abbildung 5.7 bestimmt.

gemessen. Die Berechnung der spontanen Polarisation erfolgte über $P_S = P_{S_0} \cdot \sqrt{\frac{1-T}{T_C}}$, da TGS dem Curie-Weiss-Gesetz folgt.

Die zugehörige Intensität der Elektronenemission ist in Abbildung 5.8 (b) gezeigt. Diese wurde durch Mittelung über das gesamte Gesichtsfeld der Bilder aus Abbildung 5.7 erzielt. Der Untergrund wurde mittels eines Bildes ohne Elektronenemission aufgenommen und von den Bildern pixelweise subtrahiert. Die erhaltene Messkurve zeigt, dass die Elektronenemission (Ladung Q_e in Abb. 4.3) kontinuierlich abnimmt, bis sie bei 32°C vollständig verschwindet. Es ist verständlich, dass die Elektronenemission bereits vor der spontanen Polarisation verschwindet, da sich in den Bereichen ohne Elektrode der Felddurchgriff von E_{Ext} noch stärker auswirkt. Offensichtlich spiegelt dieses Verhalten eine Abhängigkeit von der geschalteten Polarisation wider.

Als möglichen weiteren Beitrag zur geringeren Temperatur für das Verschwinden der Emission kann herangeführt werden, dass ein Temperaturgradient zwischen Probe und Meßfühler vorlag. Auf Grund des Designs des Probenhalters wurde die Temperatur in der Nähe der Probenvorderseite gemessen, wohingegen die Heizleistung von hinten zugeführt wurde. Dies kann einen Temperaturgradienten innerhalb des Probenhalters und somit auch der Probe verursachen.

5.2 Integrales Energiespektrum der ferroelektrischen Emission

Zum Vergleich mit Literaturdaten wurde das integrale Spektrum der kinetischen Energie der ferroelektrischen Elektronenemission für verschiedene Spannungsamplituden gemessen. Hierzu wurde der zylindrische Sektoranalysator CSA300 (s. Abschnitt 2.1) eingesetzt.

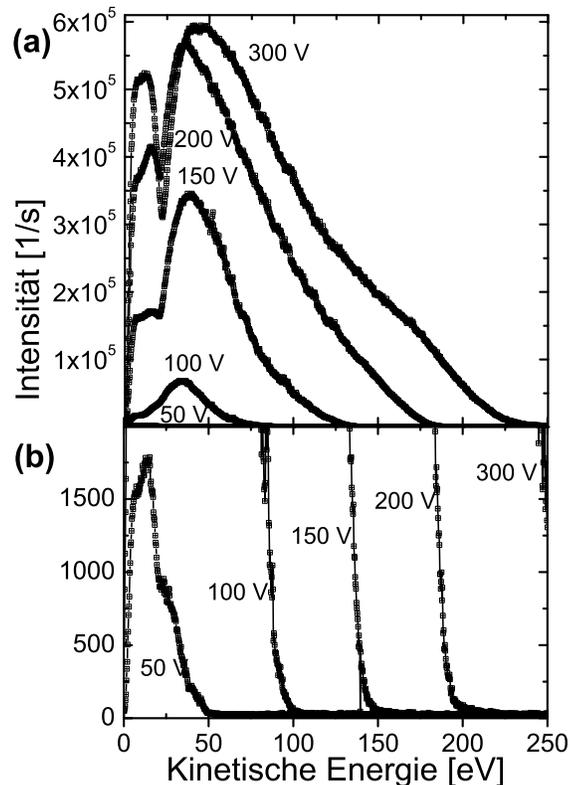


Abbildung 5.9. (a) Energieverteilung der emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der kinetischen Energie für verschiedene Wechselspannungen. (b) Dieselben Spektren um einen Faktor 100 erhöht, wodurch das Signal für 50 V und die Hochenergie-Abschneidekanten sichtbar werden [Kla04].

In Abbildung 5.9 (a) sind die Energiespektren für Spannungsamplituden von 50 bis 300 V gezeigt. Mit zunehmender Spannungsamplitude nimmt die Gesamtintensität erwartungsgemäß zu. Das Maximum der Energieverteilung liegt im Bereich von 13 bis 45 eV. Es verschiebt sich mit wachsender Spannungsamplitude zu höheren kinetischen Energien. Die maximale kinetische Energie der Elektronenemission ergibt sich aus der angelegten Spannungsamplitude multipliziert mit der Elementarladung ($e \cdot U$). Dies kann man in Abbildung 5.9 (b) gut erkennen. Hier wurde die Skalierung

der Intensitätsachse derart gewählt, dass man die Emission am hochenergetischen Ende der Spektren gut erkennen kann. Diese Beobachtung stimmt mit Ergebnissen für Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat $((\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08})(\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3)$ von Zhang et al. überein [Zha98b]. Zhang et al. beobachteten, dass die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen direkt mit der angelegten Spannungsamplitude zusammenhängt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 5.10 gezeigt. Eine Interpretation der Feinstruktur der Energieverteilung bei ± 400 V konnte in [Zha98b]. Eine mögliche Ursache könnten Effekte an Korngrenzen sein. Ein weiteres Phänomen könnte das Schalten ganzer Körner sein, da es sich bei der von Zhang et al. untersuchten Probe um ein gesintertes Material handelt. Auch die oben diskutierte Fluktuation der ferroelektrischen Elektronenemission könnte diese Messungen beeinflusst haben. Zudem verwendeten Zhang et al. Rechtecksignale, wohingegen in dieser Arbeit mit einem Sinusgenerator gearbeitet wurde. Durch das Sinussignal wurden die Energieverteilungen im Vergleich mit dem Rechtecksignal stark verschmiert, vgl. Abb. 5.9 und 5.10.

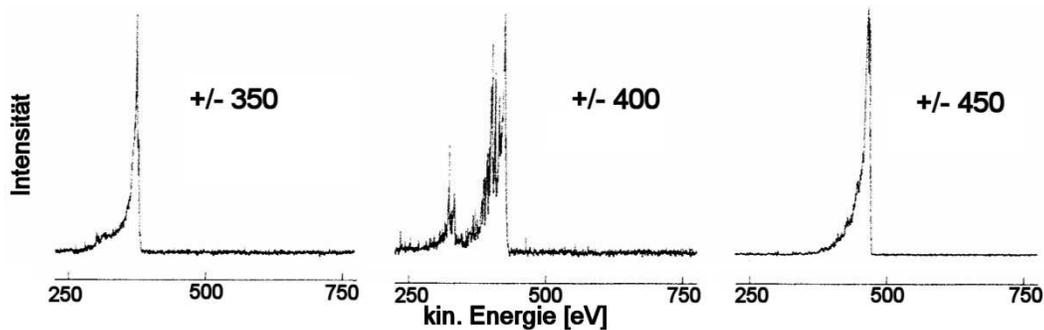


Abbildung 5.10. Energieverteilung der FEE eines Rechtecksignals von Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat (PLZT 8/65/35 $\hat{=}$ $(\text{Pb}_{0,92}\text{La}_{0,08}\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35})\text{O}_3$) [Zha98b]

In Abbildung 5.9 (b) erkennt man auch die Elektronenemission bei einer angelegten Spannungsamplitude von 50 V, welche in (a) nicht zu erkennen ist. Bei 25 V konnte kein Energiespektrum ermittelt werden, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis dies nicht zuließ. Die Spannung, die dem Koerzitivfeld entspricht, lag für diese Probe bei etwa 60 V (Probendicke: 1,2 mm, Koerzitivfeld für TGS: 50 V/mm).

Bei niedrigen kinetischen Energien (um 10 eV) entsteht eine Schulter, welche sich bei den 200 V und 300 V-Spektren zu einem Peak entwickelt. Dieses Niederenergiesignal verbinden wir mit Sekundärprozessen der Elektronen, die von der freien Oberfläche auf die Goldelektrode abgelenkt wurden. Dies kann ein beträchtlicher Anteil der emittierten Elektronen sein, da die lokalen Felder auf der Probenoberfläche einen großen Einfluss auf die Trajektorien der Elektronen haben, siehe Abb. 5.3.

Das Maximum der Energieverteilung liegt zwischen 13 eV bei einer Spannungsamplitude von 50 V und 45 eV bei 300 V. Die Energiebreite (FWHM) nimmt eben-

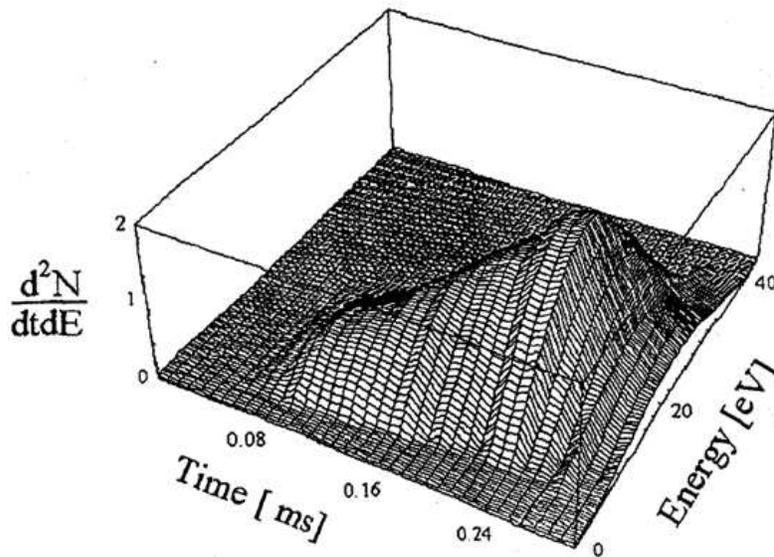


Abbildung 5.11. Energie- und Zeitabhängigkeit der FEE von TGS [Bie98]

falls mit zunehmender Spannungsamplitude von 25 eV bei 50 V auf 100 eV bei 300 V zu. Bei 300 V entsteht eine weitere Schulter bei etwa 175 eV. Diese ist in den übrigen Spektren nicht erkennbar. Bei höheren Spannungsamplituden konnte nicht mehr reproduzierbar gemessen werden, da dann die Elektroden zerstört wurden. Vermutlich kann man dieses Hochenergiesignal bereits mit destruktiven Prozessen korrelieren. Das Ergebnis in dieser Arbeit für eine Spannungsamplitude von 50 V (entspricht 50 V/mm) stimmt mit den Ergebnissen, die Biedrzycki et al. für TGS bei einem Wechselfeld von 63,5 V/mm berichtet haben, gut überein. Biedrzycki et al. haben die Energieverteilung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Integriert man dieses Spektrum über die Zeit, so erhält man ein mit den eigenen Spektren vergleichbares Energiespektrum. Die übrigen Energiespektren in der vorliegenden Arbeit weisen deutlich höhere Felder auf und bilden somit eine Erweiterung der Messungen von Biedrzycki et al..

5.3 Energie- und orts aufgelöste Beobachtungen

Nachdem die integrale Energieverteilung der emittierten Elektronen bestimmt wurde, soll im nächsten Schritt die orts aufgelöste Energieverteilung der FEE, angeregt durch eine Sinus-Wechselspannung von 200 V Amplitude, gemessen werden. Dazu wurde das Emissions-Elektronenmikroskop durch einen Gegenfeldanalysator erweitert, siehe Abschnitt 2.4. Für diese Messung wurde die rechteckige Elektrodenstruktur mit einer Periodizität von 500 μm benützt. In Abbildung 5.12 sind die Emissions-

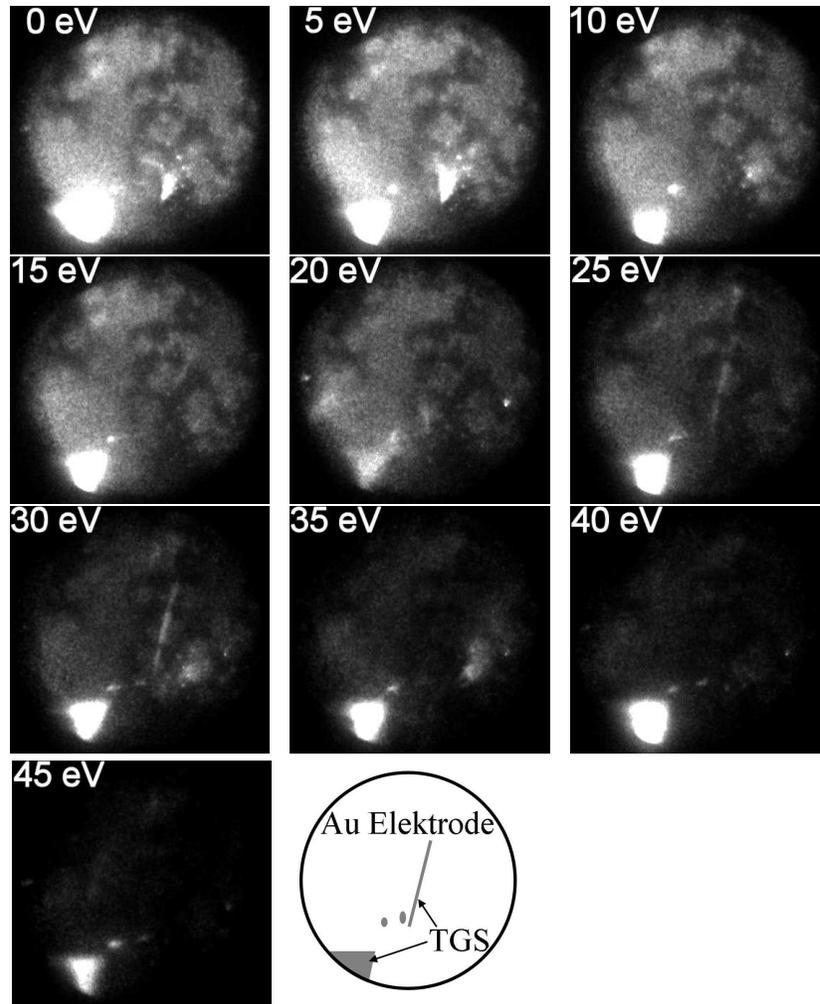


Abbildung 5.12. Hoch-Pass energiegefilterte FEE-Bilder einer TGS-Probe mit Abschneideenergien zwischen 0 eV und 45 eV bei einer angelegten Wechselspannung mit Amplitude 200 V. Unten Mitte: Schema des Gesichtsfeldes ($300 \mu\text{m}$), die Elektrodenstruktur und die freie Oberfläche des TGS andeutend [Kla05].

Elektronenmikroskopbilder für verschiedene Gitterspannungen des Gegenfeldanalysators von 0 V bis 45 V gezeigt. Dies entspricht einer Hochpass-Abschneideenergie von 0 eV bis 45 eV. Das Schema des beobachteten Gesichtsfeldes ($300 \mu\text{m}$ Durchmesser) zeigt im unteren linken Bereich einen Teil des quadratischen Bereiches einer freien TGS Oberfläche und einen geraden Kratzer in der Nähe der Mitte der sonst metallisierten Elektrodenoberfläche. Man beobachtet in den Emissions-Elektronenmikroskopbildern mehrere unterschiedliche Intensitätsniveaus. Zunächst ist im unteren linken Bildbereich eine sehr helle Zone. Die Intensität dieses Bereiches

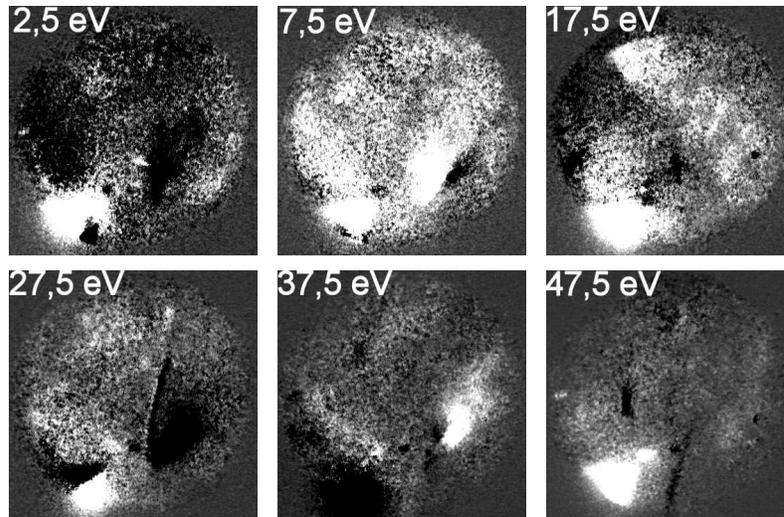


Abbildung 5.13. Differentiell gefilterte FEE-Bilder der Serie in Abb. 5.12 für ausgewählte Energien zwischen 2,5 und 47,5 eV. Die Energiebreite jedes Bildes beträgt $\pm 2,5$ eV.

nimmt mit zunehmender Abschneideenergie ab, bleibt jedoch selbst bei der höchsten angelegten Gegenfeldspannung von 45 V noch sichtbar. Der geometrische Ursprung dieses Bereiches ist die quadratische Aussparung in der Elektrode, und entspricht damit der freien Oberfläche des TGS. Durch Bildverzerrungen erscheint der Eckwinkel kleiner als 90° . Im übrigen Bereich der Elektrode beobachtet man eine deutlich geringere Intensität, die ebenfalls mit zunehmender Gegenfeldspannung abnimmt. In diesen Bereichen verschwindet die Intensität weitgehend zwischen 35 und 40 eV Abschneideenergie. Diesen beiden Intensitätsniveaus scheinen zwei unterschiedliche Phänomene zugrunde zu liegen und man kann sie den beiden Intensitätsmaxima aus Abbildung 5.9 zuordnen (ca. 10 eV und 30 eV für 200 V Amplitude).

Auch bei diesen Messungen wurde eine Fluktuation der Intensität mit einer Zeitkonstanten im Sekundenbereich beobachtet. Die Messungen wurden mit einer sinusoidalen Spannung von 300 Hz Periode aufgenommen. Die Belichtungszeit der CCD-Kamera betrug 1 s, womit sich wieder eine Integration über 300 Zyklen ergibt, welche die Fluktuationen jedoch nicht herausmitteln konnte. Dies erklärt in Abbildung 5.12 bei 20 eV im hellen Bereich unten links eine verhältnismäßig geringe Intensität und eine relativ hohe Intensität bei 40 eV.

Durch pixelweise Subtraktion zweier benachbarter Bilder in Abb. 5.12 erhält man differentiell gefilterte Bilder, welche in Abbildung 5.13 für ausgewählte Energien gezeigt werden. Die mittlere Energie ist für jedes Bild angezeigt, die Energiebreite beträgt $\Delta E = \pm 2,5$ eV. Wie bereits in Abbildung 5.12 teilweise ersichtlich, trägt die metallisierte Oberfläche der Probe signifikant zur niederenergetischen Emission bei,

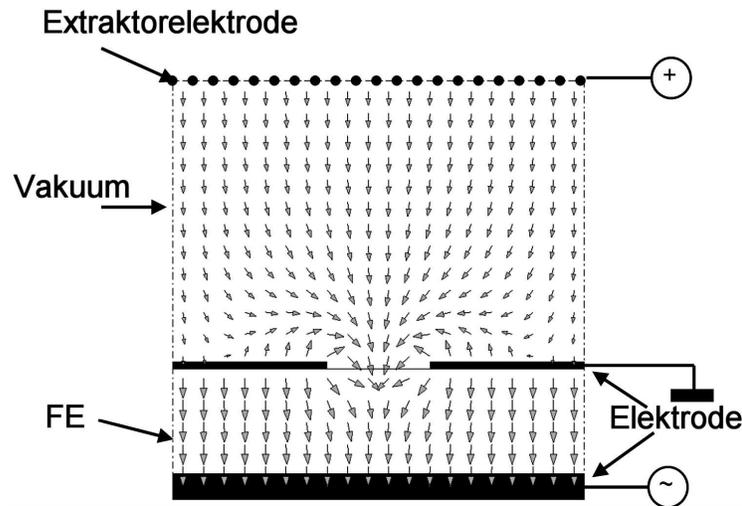


Abbildung 5.14. Elektrische Feldverteilung innerhalb und oberhalb einer typischen ferroelektrischen Emitterstruktur [Bra00].

welche um 7,5 eV bis 17,5 eV konzentriert ist.

Es liegt die Vermutung nahe, dass die Emission von der metallisierten Oberfläche ein sekundärer Effekt ist, verursacht durch das primäre Phänomen der ferroelektrischen Elektronenemission. In Abbildung 5.14 ist ein Ausschnitt einer typischen experimentellen Geometrie mit einer berechneten Feldverteilung gezeigt. Das Ferroelektrikum befindet sich zwischen zwei Elektroden, wovon eine die Form eines Gitters hat und auf Massepotential liegt (obere Elektrode). Die Eingangsebene des Extraktors des Mikroskopobjektivs liegt auf einem positiven Potential im Vergleich zur oberen (Gitter-)Elektrode. Die untere Elektrode ist mit dem Sinusgenerator verbunden. Hier ist der Momentanzustand der negativen Halbperiode dargestellt. Berechnungen der Feldverteilung zeigen, dass die elektrischen Feldlinien (Pfeile) oberhalb der freien ferroelektrischen Oberfläche stark verbogen sind. Hierdurch kann ein Teil der Elektronen, die von der freien Oberfläche des Ferroelektrikums stammen, zur Gitterelektrode abgelenkt werden [Bra00, Gun96a]. Abhängig von ihrer anfänglichen kinetischen Energie und dem Abstand von der Elektrodenkante, wird die Trajektorie der emittierten Elektronen mehr oder minder beeinträchtigt werden, vgl. auch Abb. 5.3. Elektronen, die aus der Nähe der Elektrode stammen, werden auf den metallisierten Bereich der Probe beschleunigt und können die Objektivlinse des Emissions-Elektronenmikroskops nicht erreichen. Andererseits können diese Elektronen Sekundärelektronen auslösen, die oberhalb einer gewissen Startenergie im Mikroskop beobachtet werden können. Elektronen, die hauptsächlich aus der Mitte der freien ferroelektrischen Oberfläche stammen, werden zur Eingangselektrode des Emissions-Elektronenmikroskops gerichtet sein. Je höher die Energie der emittierten

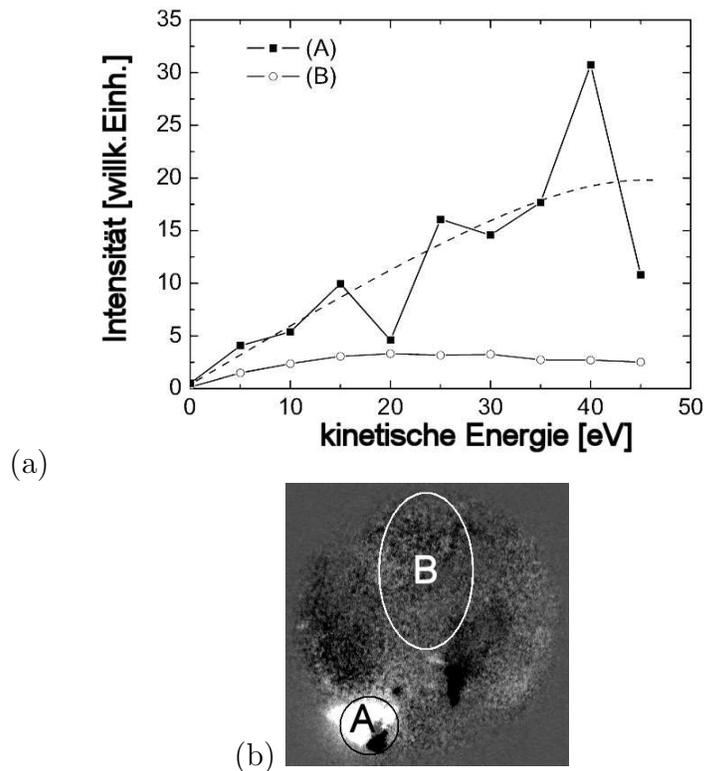


Abbildung 5.15. (a) Lokale Energiespektren einer ferroelektrischen Oberfläche (A) und eines metallisierten Bereiches (B) der Probe, korrigiert mit der Transmissionsfunktion des Emissionselektronenmikroskops. (b) Korrespondierendes Emissions-Elektronenmikroskopbild mit den eingezeichneten Bereichen (A) und (B); Gesichtsfeld $350 \mu\text{m}$.

Elektronen ist, desto weniger wird die Trajektorie beeinflusst. Dies erklärt, dass der Durchmesser des hellen Bereiches in Abbildung 5.12 mit zunehmender Abschneideenergie abnimmt.

In Abbildung 5.15 (a) sind die lokalen Spektren von zwei ausgewählten Bereichen des Gesichtsfeldes gezeigt, welche in Abbildung 5.15 (b) eingezeichnet sind. Das eine ist einer freien Oberfläche von TGS (A) zugeordnet, das andere einem metallisierten Bereich (B). Die Spektren wurden durch die Transmissionsfunktion des Emissions-Elektronenmikroskops korrigiert [Esc04, And99], welche mit zunehmender kinetischer Energie der Elektronen kontinuierlich abfällt. Die Ergebnisse der lokalen Spektren bestätigen die Vermutung, dass die ferroelektrische Elektronenemission das ursprüngliche Phänomen ist und dass Sekundärelektronenemission von den metallisierten Elektroden als Konsequenz auftritt. Da die Spektren von relativ kleinen

Oberflächenbereichen stammen, wird die zeitliche Fluktuation der Emission stärker sichtbar und Spektrum (A) sieht weniger glatt aus, als die integralen Spektren, wo die Emission über den gesamten Probenbereich integriert wurde. Die Emission von der freien Oberfläche (Spektrum A in Abbildung 5.15) ist höherenergetisch und zeigt ein Intensitätsmaximum bei etwa 40 eV. Die Emission von der metallisierten Oberfläche hat eine deutlich geringere Intensität, weist ein Intensitätsmaximum bei etwa 20 eV auf und fällt zu höheren Energien hin wieder leicht ab. Oberhalb von 45 eV konnte aus technischen Gründen (Spannungsfestigkeit der Gegenfeldelektrode) nicht gemessen werden.

Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, dass der Teil mit dem höherenergetischen Maximum des integralen Spektrums in Abbildung 5.9 zur Elektronenemission von der freien Oberfläche von TGS korrespondiert.

5.4 Zeit- und orts aufgelöste Beobachtungen

Um zeit- und orts aufgelöste Informationen über die Elektronenemission zu erhalten, wurde der in 2.3 beschriebene Delayline-Detektor als bildgebendes Mittel benutzt [Oel05]. Das Experiment wurde stroboskopisch durchgeführt, d.h. das Ferroelektrikum wurde zyklisch mit einem Rechteckpuls bei einer Frequenz von 1 kHz geschaltet und das beobachtete Zeitfenster bezüglich des Starts des Pulses mit einem regelbaren Delay-Generator verschoben. Für diese Messung wurde die in Abb. 5.16 (o) gezeigte und in (p) skizzierte Elektrodenstruktur mit den 10 μm Löchern verwendet.

Das Ergebnis der zeitabhängigen Messreihe der FEE ist in Abbildung 5.16 gezeigt, zur zeitlichen Korrelation sind in Abbildung 5.17 die entsprechenden elektrischen Signale gezeigt (bipolarer Rechteckpuls). Da über den Messwiderstand eine Spannung abfällt, ist sowohl die nominale Spannung ($U_{\text{Generator}}$), als auch die tatsächlich anliegende Spannung (U_{Probe}) eingezeichnet. Aus deren Differenz, dividiert durch den Messwiderstand ($R_M = 4,7 \text{ k}\Omega$), ergibt sich der Schaltstrom (I_{SW}). In Abbildung 5.16 (o) ist das zugehörige UV-PEEM-Bild der Probenoberfläche gezeigt. Man erkennt eine Reihe von fünf Öffnungen in der Elektrode von der oberen linken Ecke bis zur Mitte, wie in (p) skizziert.

Die Öffnungen in der Elektrode kann man in den ferroelektrischen Emissionsbildern wiederfinden. In (g) und (h) sind vier Emissionsbereiche zu erkennen, die sich teilweise überlappen. Aufgrund des in Abschnitt 5.1.1 diskutierten Effektes der chromatischen Aberration sind die Emissionszentren nicht so gut fokussiert, wie im UV-PEEM-Bild (o). Die stärkste Emission tritt um 140 μs , d.h. im Bereich der positiven Halbperiode auf, vgl. Abb. 5.17 (a). Dies widerspricht früheren eigenen Messungen, bei denen nicht-orts aufgelöst die ferroelektrische Elektronenemission mit einem Elektronenvervielfacher beobachtet wurde [Kla98]. Dort konnte die Emission

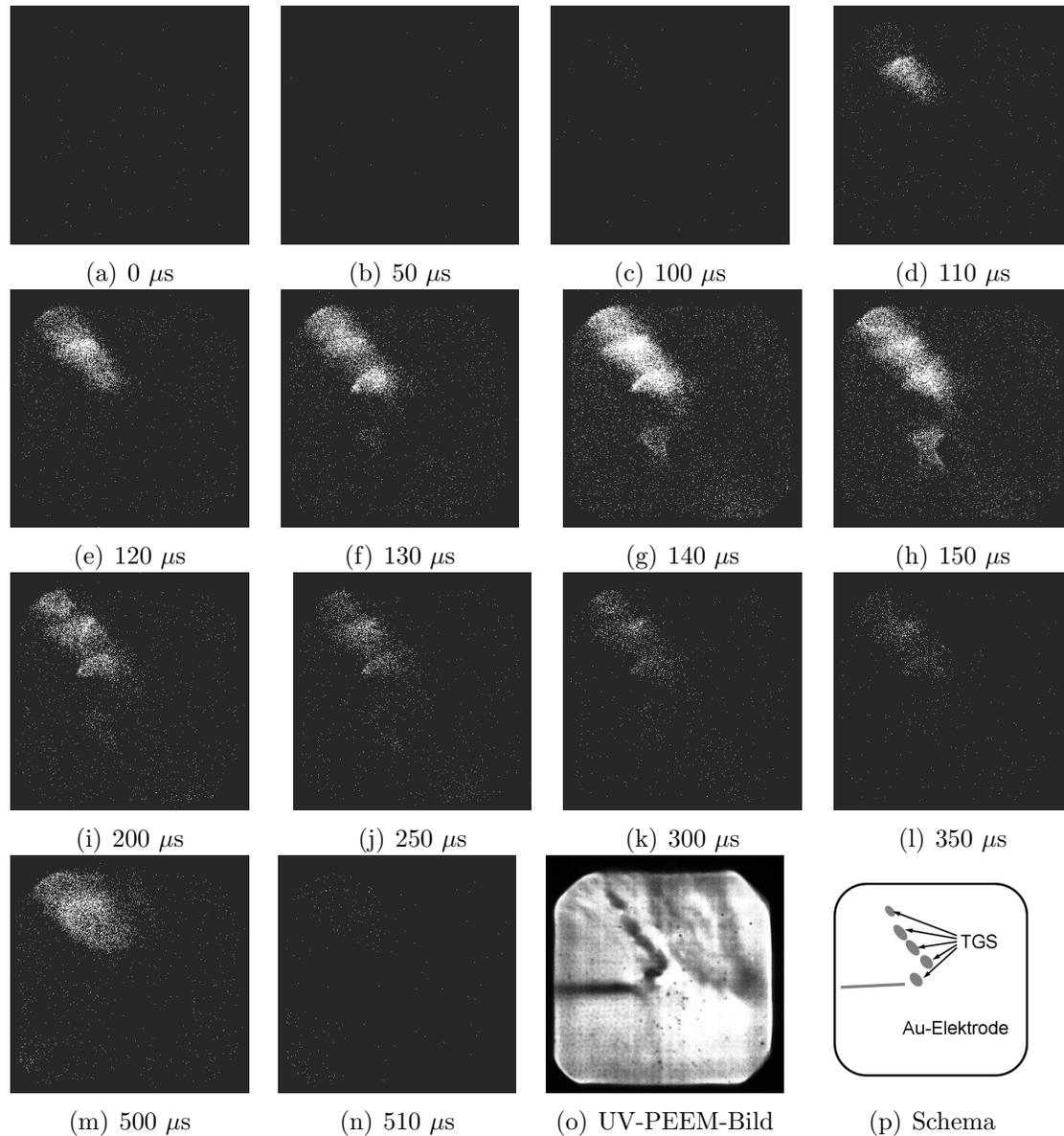
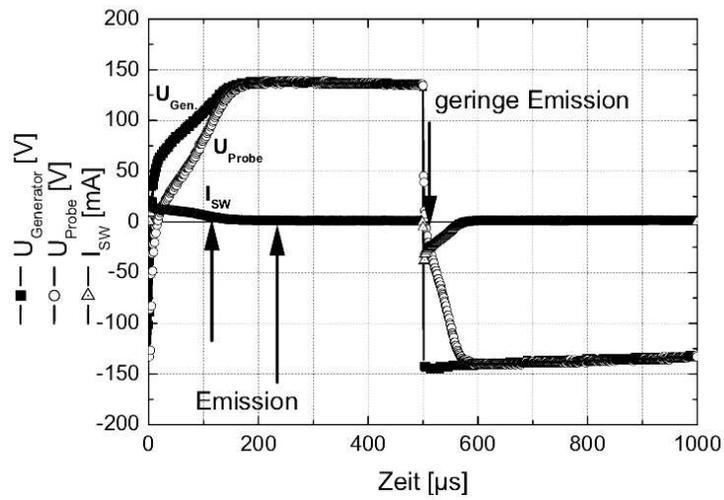
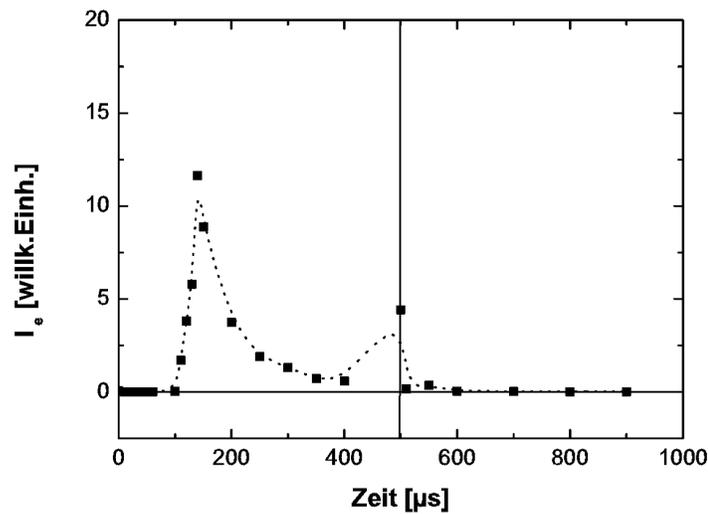


Abbildung 5.16. (a - n) Zeit- und ortsauflöste Bilder der ferroelektrischen Emission derselben Probenstelle. Die Position des jeweils beobachteten Zeitfensters ist unterhalb des Bildes angegeben, die Zeitskala ist in Abb. 5.17 definiert. (o) UV-PEEM-Bild und (p) Skizze der Elektrode. Das Gesichtsfeld beträgt $550 \mu\text{m}$.

immer nur in der negativen Halbperiode beobachtet werden. Im Gegensatz zu den früheren Messungen wurde bei diesem Experiment ein Beschleunigungsfeld für die Elektronen angelegt, welches zur Beobachtung im Emissions-Elektronenmikroskop notwendig ist (Extraktorfeld, vgl. Abb. 5.14). Dies beeinflusst offenbar das Emis-



(a)



(b)

Abbildung 5.17. (a) Spannung des Generators $U_{Gen}(t)$, tatsächlich am Ferroelektrikum anliegende Spannung $U_{Probe}(t)$ hinter dem Messwiderstand sowie Schaltstrom $I_{SW}(t)$ für die Messung in Abbildung 5.16. (b) Zugehöriger Emissionsstrom $I_e(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit.

onsverhalten signifikant. Auch für den Beginn der negativen Halbperiode bei $500 \mu s$ wird Emission beobachtet (m).

Die Emission hat bei etwa $140 \mu s$ nach der Flanke ihre maximale Intensität (siehe Abb. 5.17). Dieser Zeitpunkt entspricht auch in etwa der maximalen Amplitude

des an der Probe anliegenden Feldes, da das Rechtecksignal wegen des Entladevorganges des Kondensators im Impulsgenerator mit der Zeit abfällt.

Eine Differenz besteht bei der ferroelektrischen Emission zu Beginn der negativen Flanke in Abbildung 5.16 (m) zu den früheren Ergebnissen: Die Emission setzt direkt bei Beginn des elektrischen Pulses ein und nicht erst am Ende des Schaltvorganges, wie es in [Kla98] beobachtet wurde (siehe Abb. 5.17). Auf Grund der geringen Intensität in den einzelnen Zeitfenstern konnte nur im zeitlich integrierten Bild eine Fokussierung durchgeführt werden.

Die Elektrode zeigte nach der Präparation an vereinzelt Stellen kleine Risse auf, die durch Spannung auf der Oberfläche beim Wegspülen der Kolloide auftraten. Dies führt dazu, dass sich die Elektrode an diesen Stellen leicht aufwölbt. Dadurch könnte prinzipiell auch Feldemission von der Elektrode möglich werden. Die Feldemission wird durch die wechselnden Felder an der Probenoberfläche induziert, da die Umgebung der Elektrode dann geladen ist.

Diese zum Ende der Arbeit durchgeführten Messungen zur Dynamik der FEE warfen eine Reihe von Fragen auf, die nicht mehr geklärt werden konnten. Hier sind weiterführende systematische Messungen erforderlich, um das Zeitverhalten zu verstehen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation der vorliegenden Arbeit entstammt dem großen Anwendungspotential der ferroelektrischen Emission als Selbstemitter. In makroskopischen Dimensionen kommen bereits heute ferroelektrische Elektronenkanonen (FEBS ferroelectric electron beam source) in Teilchenbeschleunigern auf Grund ihrer hohen Intensität und Brillanz zum Einsatz. Da man Ferroelektrika auch im Bereich von 100 nm noch schalten kann, bietet sich die ferroelektrische Elektronenemission auch für Mikroemitter an, wie man sie für die Herstellung von hochauflösenden Flachbildschirmen benötigt. Einige der Ferroelektrika können transparent produziert werden, so dass sich hierdurch auch neue Gebiete erschließen könnten, die konventionellen Elektronenemittern verschlossen bleiben. Erreicht man, dass auch von dünnen Schichten höhere Emissionsraten erzielt werden, so liegt ein Vorteil der ferroelektrischen Elektronenemission darin, dass man mit geringen Spannungen arbeiten kann.

In dieser Arbeit wurden erstmalig orts- und energieaufgelöste Untersuchungen der ferroelektrischen Elektronenemission (FEE) durchgeführt. FEE tritt auf, wenn die Polarisation eines Ferroelektrikums senkrecht zur Oberfläche umgeschaltet wird. Als Modellsystem diente Triglyzinsulfat (TGS), da dieses Material gut verstanden ist und die FEE ohne Ortsauflösung bereits untersucht worden war. Als spektromikroskopische Methode kam die Emissions-Elektronenmikroskopie zum Einsatz.

Es wurde zunächst kontrolliert, dass sich der Abbildungsmaßstab zwischen konventioneller Photoemission-Elektronenmikroskopie und der ferroelektrischen Emissions-Elektronenmikroskopie nicht dramatisch ändert, indem die Probe während der Beobachtung um einen definierten Weg verschoben wurde. Dies wurde für verschiedene Elektrodengeometrien wiederholt. Im weiteren Verlauf wurde die Abhängigkeit der lokalen Intensität vom angelegten Wechselfeld untersucht. Die Temperaturabhängigkeit gab Aufschluss über die Abhängigkeit von der ferroelektrischen Phase, bzw. dem ferroelektrischen Schalten. Energieabhängige Messungen wurden zunächst integral durchgeführt, um die Ergebnisse mit Messungen in der Literatur vergleichen zu können. Anschließend wurde eine Messreihe von orts- und energieaufgelösten

Bildern aufgenommen. Den Abschluss der Messungen bildete die zeit- und ortsauflösende Beobachtung der ferroelektrischen Elektronenemission.

Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen vermuten, dass die beobachtete Emission von der freien Oberfläche des Ferroelektrikums aus der näheren Umgebung der Elektrode her stammt. Allerdings ist eine genaue Zuordnung des Emissionsortes nicht leicht, da auf Grund der lokalen elektrischen Felder in der Nähe der Elektroden die Feldlinien verformt sind, was ein Aufweiten der im Emissions-Elektronenmikroskop beobachteten Struktur bewirkt. Typische Schaltfelder betragen 2 kV/mm, angelegt wurde eine sinusoidale Wechselspannung mit 300 Hz. Hinzu kommt, dass die beobachtete Emission eine Energiebreite von einigen zehn eV hat, das Emissions-Elektronenmikroskop jedoch auf Energiebreiten von bis typisch 1 eV optimiert ist. Beides zusammen führt zu einer Verschlechterung der Ortsauflösung der Emissionsbilder.

Die Temperaturabhängigkeit der Emissionsbilder belegt einen Emissionsmechanismus, welcher durch die elektrisch induzierte Polarisationsänderung hervorgerufen wird, da das beobachtete Emissionsphänomen korreliert zum Schaltstrom ist. Dabei fällt auf, dass die Temperatur, bei der die Emission verschwindet (32°C), unterhalb der Curie-Temperatur des Triglyzinsulfates ($T_C=49^{\circ}\text{C}$) liegt. Dieser Unterschied kann auf den Einfluss des Extraktionsfeldes des Emissions-Elektronenmikroskops zurückgeführt werden, welches ebenfalls in das TGS eingreift und eine Verschiebung der Emissionskurve bedingt (siehe Abb 5.7 (a)). Mit zunehmender Temperatur verschwinden spontane Polarisation und Elektronenemission und oberhalb der Curie-Temperatur konnte in den hier vorgestellten Experimenten keine Emission beobachtet werden. Dies entspricht früheren Beobachtungen der Literatur [Ros00]. Der beobachtete Temperaturunterschied von ca. 7°C zwischen Verschwinden der Polarisation und der Emission mag auf einer Mindestpolarisation für den Emissionsprozess hinweisen. Allerdings muss ebenfalls von einem Temperaturungleichgewicht und in Folge dessen von einem Temperaturmessfehler ausgegangen werden. Auf Grund des Designs des Probenhalters wurde die Temperatur in der Nähe der Probenvorderseite gemessen, wohingegen die Heizleistung von hinten zugeführt wurde. Dies kann einen Temperaturgradienten innerhalb des Probenhalters und somit auch der Probe verursachen.

Eine weitere Beobachtung belegt die Beobachtung von ferroelektrischer Emission und schließt irreversible Prozesse aus: Die Elektroden vor und nach der Messung waren identisch, d.h. nicht zerstört, wie man es erwarten würde, wenn ein Oberflächenplasma gezündet wurde. Oberhalb einer Grenzspannung wurden die Elektroden mit der Zeit zerstört, was auf zwei konkurrierende Prozesse zurückzuführen ist: zum einen wird teilweise ein Plasma auf der Oberfläche erzeugt, zum anderen erhitzen sich die Elektroden lokal auf Grund des hohen Schaltstromes über die dünne Metallschicht (ca. 200 bis 500 nm) soweit, dass es zu einem Verdampfen bzw. Ablösen der Elektrode nach einer gewissen Betriebsdauer kommen könnte. Bei den meisten

Messungen war die der Objektivlinse des Mikroskops zugewandte Elektrode als ein Kreuzgitter mit $500 \mu\text{m}$ Periode und $200 \mu\text{m}$ Stegbreite ausgeführt. Als Material kamen Chrom und Gold zum Einsatz.

Durch die Beobachtung von Unregelmäßigkeiten der Intensität in Abhängigkeit von der Spannung konnte der Anfangspunkt für obige Prozesse gefunden werden. Bei ca. 150 V/mm beginnt die Intensität der beobachteten Emission Schwankungen aufzuweisen. Dies könnte die Ursache in dem Einsatz von ersten Zündungen eines Mikroplasmas haben. Andererseits sind Ferroelektrika gute Isolatoren. Dies führt auch dazu, dass sich die Oberfläche aufladen kann und somit nur noch eine geringere Anzahl an Ladungsträgern für die Emission zur Verfügung steht. Dies wird auch durch die Beobachtung bestätigt, dass die Emission zeitlich nicht konstant ist, sondern Schwankungen im Zeitmaßstab von zehntel Sekunden aufweist. Die Oberflächenladungen sind vermutlich nicht im (periodischen) Gleichgewicht mit dem angelegten Wechselfeld, sondern fluktuieren.

In den Messungen zur Abhängigkeit von der Amplitude des angelegten elektrischen Wechselfeldes, wurde Emission im gesamten Bereich neben den Elektroden mit hoher Intensität beobachtet. Dies legt nahe, dass die gesamte Oberfläche geschaltet werden konnte und somit zur Emission beiträgt. In einigen anderen Messungen, z.B. der Temperaturabhängigkeit, wurde die Emission nur in der Nähe von Defekten der Elektrode beobachtet. Dies lässt vermuten, dass es zwei Prozesse gibt, die für die Emission mit hohen Intensitäten zuständig sind. Zum Einen gibt es die ferroelektrische Emission durch großflächiges Schalten von Domänen, zum Anderen eine Emission durch lokales Schalten des Ferroelektrikums an Defekten wie Kratzern etc.. Diese beiden Beiträge konnten in der zeitaufgelösten Messung bestätigt werden. Beide weisen die oben erwähnten Schwankungen in der Intensität auf. Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Wirkung des Extraktorfeldes (1 kV/mm). Dieses statische Feld ist dem dynamischen Schaltfeld überlagert und kann das Schalten großflächiger Bereiche unterdrücken. Lediglich an Kanten und Defekten ist die Feldstärke des Wechselfeldes genügend groß, um lokales Schalten von kleinen Bereichen zu induzieren.

Die Messung der Energieverteilung ergab, dass ohne Energiefilterung die laterale Auflösung auf etwa 10 bis $15 \mu\text{m}$ beschränkt ist. Durch Einbringen eines Energiefilters kann die Auflösung um einen Faktor zwei bis drei verbessert werden. Dies scheint ein Limit zu sein, welches durch die lokalen Felder gesetzt wird. Theoretisch ist eine Auflösung von $2,2 \mu\text{m}$ zu erwarten. Die beobachteten Strukturen werden durch eine Deformation der Elektronentrajektorien in Folge der lokalen Feldverteilungen beim Schaltprozess aufgeweitet. Die emittierenden Strukturen erscheinen im Mikroskopbild um einige zehn μm vergrößert.

Die ortsintegrierte Energieverteilung weist bei Spannungsamplituden bis 300 V zwei Maxima auf. Dies deutet auf zwei Emissionsmechanismen hin, einen sekundären (ca. 10 eV) und einen primären (ca. 13 bis 45 eV) Effekt. Die Hochenergie-Abschneide-

kanten korrelieren im Bereich bis 200 V bis auf wenige eV mit der angelegten Spannungsamplitude. Bei 300 V beginnt sich die Hochenergie-Abschneidekante zu niedrigeren Energien zu verschieben und gleichzeitig zu verschmieren. Dies mag an einem weiteren Effekt liegen, der bei diesen hohen Feldern auftritt und eine dritte Schulter im hochenergetischen Teil liefert.

Die Messung der orts aufgelösten Energieverteilung zeigen, dass es sich möglicherweise tatsächlich um zwei Prozesse in der Emission handelt. Die primäre Emission stammt aus den Bereichen ohne Elektrode und wird der FEE zugeschrieben. Diese Elektronen können teilweise – auf Grund der lokalen Felder – auf die Elektroden beschleunigt werden und hier sekundäre Prozesse auslösen, was dem niederenergetischen Bereich des Spektrums zugeschrieben wird. Dies wird durch die lokalen Spektren dieser Bereiche bestätigt.

Bei den zeitaufgelösten Messungen konnte man sehen, dass sowohl ferroelektrische Emission von großflächigen Domänen als auch Emission von lokalen Defekten an derselben Probe beobachtet werden kann. Dies macht es nötig, weitere Messungen mit Zeit- und Ortsauflösung durchzuführen, um weitere Informationen zu gewinnen. Eine Messreihe mit unterschiedlichen Geometrien der Elektroden, sowie unterschiedlichen Schaltströmen und Schaltspannungen sollten Aufschluss über die Herkunft der Emission geben können. Außerdem sollten andere Materialien, wie z.B. Blei-Zirkonat-Titanat als Keramik und als Dünnschichtmaterial, Barium-Titanat als Einkristall, Dünnschichtmaterial und Keramik, untersucht werden. Dies könnte Aufschluss über den Einfluss der ferroelektrischen sowie der übrigen elektrischen Eigenschaften der Materialien auf das Emissionsverhalten geben. Nach Rosenman et al. [Ros00] sollte die Dielektrizitätskonstante einen entscheidenden Einfluss auf die Zündung eines Plasmas haben. Auch das Phänomen möglicher Feldemission von den Elektrodenrändern kann so untersucht werden.

Eine weitere Messmöglichkeit besteht darin, einen Pulser zu verwenden, der zwei einzelne Pulse für die positive und die negative Halbperiode produziert, d.h. das Ferroelektrikum liegt zwischen den beiden Halbperioden auf Masse, um den Einfluss des positiven und des negativen Feldes getrennt voneinander zu untersuchen. Um sicher zu stellen, dass die Emission von dem Schaltverhalten des Ferroelektrikums abhängt, kann man unipolare Pulse an die hintere Elektrode anlegen. Dies schließt ferroelektrische Emission oder durch die ferroelektrischen Eigenschaften verursachte Emission aus. Für die Herstellung eines flachen Bildschirms muss man die ferroelektrische Emission in der Intensität kontrollieren. Dies ist bei den hier verwendeten Proben noch nicht der Fall, da die Intensität bei gleichbleibenden Bedingungen, d.h. Vakuum, elektrische Felder etc., im zeitlichen Bereich von Sekunden geschwankt hat. Hinzu kommt das Problem, dass verschiedene gleichgroße Bereiche in unterschiedlicher Intensität emittiert haben. Auch dies muss vor der Herstellung von flachen Bildschirmen noch gelöst werden. Der Vorteil der Ferroelektrika ist die einfache Produktion als integrierte Schaltung, da hier bereits Erfahrungen in der

Halbleiterindustrie gesammelt wurden. Zudem liegt das Potential der Ferroelektrika in einer potentiellen hohen lateralen Auflösung der Pixel, da man es geschafft hat Bereiche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ getrennt voneinander zu schalten [Sch00].

Anhang A

Detailaufbau und Montagehinweise zum Gegenfeldanalysator

Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit weiterentwickelte Gegenfeldanalysator erleichtert den Zusammenbau durch passgenaue Führung der einzelnen Bauteile. Hierzu wurde eine zentrale Aufnahmeeinheit aus Macor entwickelt, in die die einzelnen Baugruppen eingeführt und anschließend verschraubt und kontaktiert werden. Diese sind im Einzelnen:

- Leuchtschirmeinheit (SCREEN-Stack)
- Vielkanalplatteneinheit (MCP-Stack)
- 2 Gitter

Eine Explosionszeichnung des gesamten Gegenfeldanalysators ist in Abb. A.1 dargestellt.

Zunächst werden die Leuchtschirmeinheit und die Vielkanalplatteneinheit in sich zusammengesetzt. Hierzu wird der Leuchtschirm (SCREEN) in den Ring (SCREEN-Ring 1) mit der phosphoreszierenden Seite in Richtung der Metalllippe eingelegt und anschließend der passende Ring (SCREEN-Ring 2) von der anderen Seite aufgeschraubt.

Bei der Vielkanalplatteneinheit wird zunächst der MCP-Isolerring (MCP-Isolierung) in den MCP-Front-Ring eingeführt. Daraufhin kann man die Vielkanalplatte (MCP) in diesen Ring hineinlegen und mit dem MCP-Back-Ring einklemmen. Zur elektrischen Isolierung muss nun der MCP-Stack-Abschluss aufgelegt werden. Beim Verschrauben ist darauf zu achten, dass die Schrauben den MCP-Back-Ring nicht

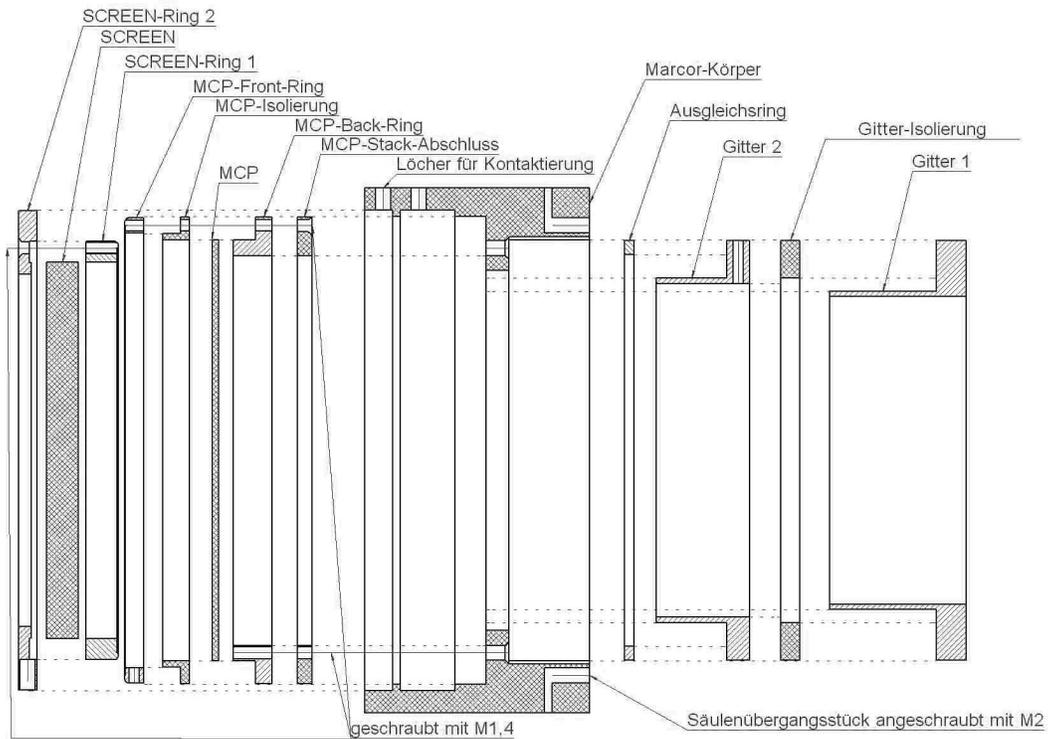


Abbildung A.1. Explosionszeichnung des Gegenfeldanalysators

berühren. In diesem sind hierfür drei Aussparungen vorgesehen, die mit den Löchern in den übrigen Bauteilen des MCP-Stack in einer Flucht liegen müssen.

Nun kann man den MCP-Stack in die zentrale Aufnahmeeinheit einführen und von der gegenüberliegenden Seite festschrauben. Daraufhin wird der SCREEN-Stack in die zentrale Aufnahmeeinheit eingeschoben und mit drei Schrauben fixiert. Zum Schluss werden der Ausgleichsring, das Gitter 2, die Gitter-Isolierung und das Gitter 1 in dieser Reihenfolge in die zentrale Aufnahmeeinheit geschoben, wobei bei allen Bauteilen darauf zu achten ist, dass die Gewinde für die Kontaktierung mit den zugehörigen Schienen in der zentralen Aufnahmeeinheit fluchten. Die Gitter werden mit dem Säulenübergangsstück fixiert, welches auf die zentrale Aufnahmeeinheit geschraubt wird.

Zum Schluß werden die Kontaktschienen mit M1,4-Schrauben an den einzelnen Bauteilen festgeschraubt. Die gesamte Einheit wird dann in den Flansch eingeschoben.

Anhang B

Weitere zeitaufgelöste Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine weitere Messreihe von Emissions-elektronenmikroskopbildern der FEE mit dem Delayline-Detektor als bildgebendem Mittel in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Dabei gab es Probleme mit der Kontaktierung eines Linsenelements, so dass eine Fokussierung nicht möglich war. Dies bedeutet, dass die aufgenommenen Bilder nur eine Verteilung der Emission in der Zeit wiedergeben können, nicht jedoch die laterale Verteilung. Das Ergebnis ist in Abbildung B.2 gezeigt. Die zugehörige Korrespondenz des Schaltstroms ist in Abbildung B.1 aufgetragen.

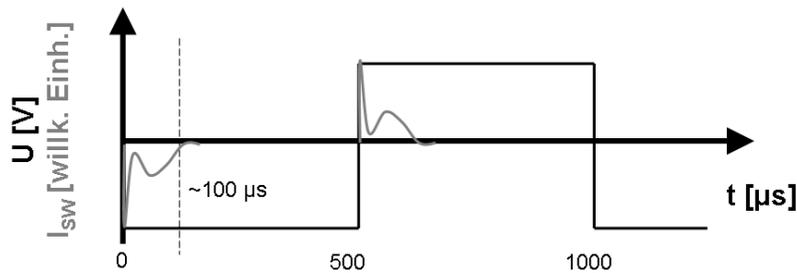


Abbildung B.1. Schematische Darstellung der Zeitkorrelation des Pulses. Schwarz ist das Generatorsignal $U(t)$, grau der Schaltstrom I_{SW} unter den Elektroden des Ferroelektrikums dargestellt. Die Amplitude des Schaltpulses betrug 200 V.

Der Beginn des Zeitfensters bezüglich des Wechsels der Generatorspannung von der positiven zur negativen Halbperiode ist in den Bildern vermerkt (siehe auch Abb. B.1). Die hellen Bereiche entsprechen Emissionsereignissen. Die Bilder wurden mit einem Binning von 2×2 mit einem Zeitfenster von $2 \mu s$, einer Periodendauer von 1 ms und einer Integrationszeit von 2 min aufgenommen, d.h. jedes Bild repräsentiert

ein Zeitfenster von t bis $t + 2 \mu\text{s}$ bzgl. des Starts des Pulses und eine Integration über 120.000 einzelne Schaltzyklen.

In der positiven Halbperiode (siehe $510 \mu\text{s}$) ist keine Emission zu beobachten. Da alle Bilder mit einem zeitlichen Abstand von mehr als $510 \mu\text{s}$ keine Emission aufwiesen, d.h. identisch mit $510 \mu\text{s}$ waren, wurden diese nicht abgebildet.

Die intensivste Emission tritt bei $100 \mu\text{s}$ auf. Dies entspricht dem Zeitpunkt des Ende des Schaltvorganges unter den Elektroden. In den darauffolgenden Zeitfenstern scheint sich das Bild zu fokussieren und anschließend wieder zu defokussieren. Da das Linsenelement ohne Kontaktierung im Gleichgewicht auf einem Potential „schwimmt“, trifft die Fokussierungsbedingung für gewisse Energien zu. Dies lässt vermuten, dass die Elektronen mit dem Abstand zum Start des Pulses unterschiedliche Energien besitzen.

Des Weiteren kann man beobachten, dass die Emission erst am Ende bzw. nach dem Schalten des Ferroelektrikums unter den Elektroden – korreliert über das elektrische Signal – intensiv wird. Dies lässt vermuten, dass die Bereiche neben den Elektroden erst beim Erreichen der maximalen Spannung am Ferroelektrikum geschaltet werden können.

Das schwache überlagerte Kreuzgitter ist ein Artefakt aus dem Programm zum Auslesen des Delayline-Detektors.

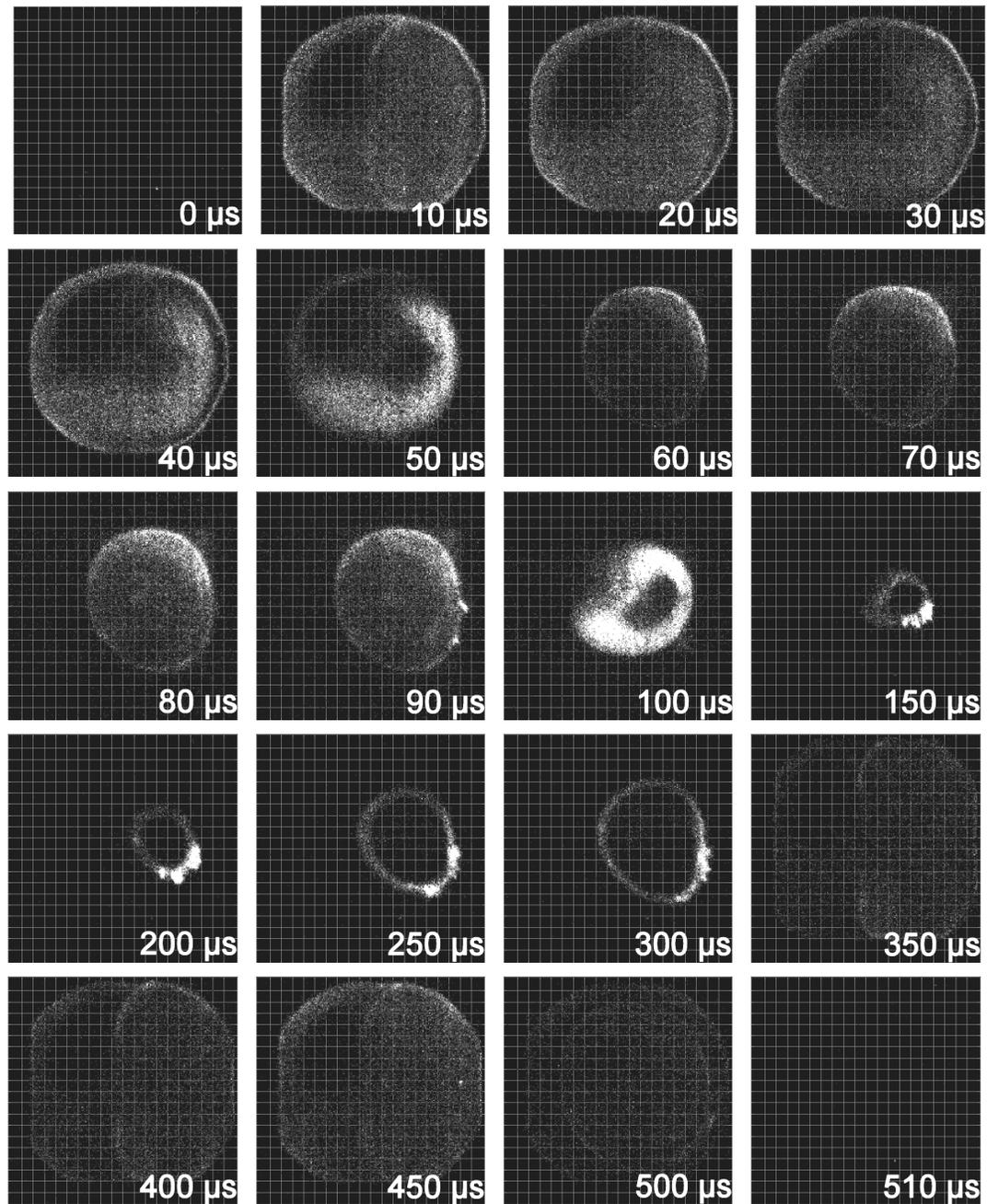


Abbildung B.2. Zeitaufgelöste FEE-Emissionselektronenmikroskopbilder bei einer angelegten Wechselspannung mit Amplitude 200 V und Periodendauer 1 ms. Bei Zeiten größer als 510 μs war keine Emission mehr sichtbar, daher wurde auf die Abbildung hier verzichtet (identisch mit 510 μs).

Anhang C

Diskussion der Auflösung mit und ohne Energiefilter

Vergleicht man die laterale Auflösung in Abb. C.1 (a) ($12,1 \mu\text{m}$), einem Bild ohne Energiefilterung, mit C.1 (b) ($5,2 \mu\text{m}$), einem Bild mit Energiefilterung bei einer Energiebreite von 5 eV, so kann man eine Verbesserung der Auflösung um einen Faktor zwei beobachten. Der Linescan zur Bestimmung der Auflösung wurde entlang der eingezeichneten Linie ermittelt. Die Ergebnisse des Linescans sind in Abb. C.2 dargestellt.

Die theoretische Auflösung sollte für (a) $14 \mu\text{m}$ betragen und für (b) $2,2 \mu\text{m}$, wenn man davon ausgeht, dass die Energiebreite 30 eV, respektive 5 eV beträgt. Im Fall ohne Energiefilterung passen die ermittelten Werte auch gut zu dem berechneten Wert. Da aber bei einer Energiebreite von 5 eV bereits eine Verschlechterung der Auflösung um einen Faktor 2 auftritt, wird die laterale Auflösung in diesem Fall nicht mehr allein durch die Energiebreite dominiert. Dies kann man dadurch

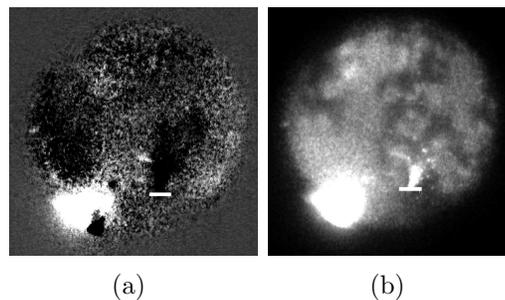


Abbildung C.1. Emissionsbilder, die für die Auswertung des Linescans in Abbildung C.2 ausgewählt wurden

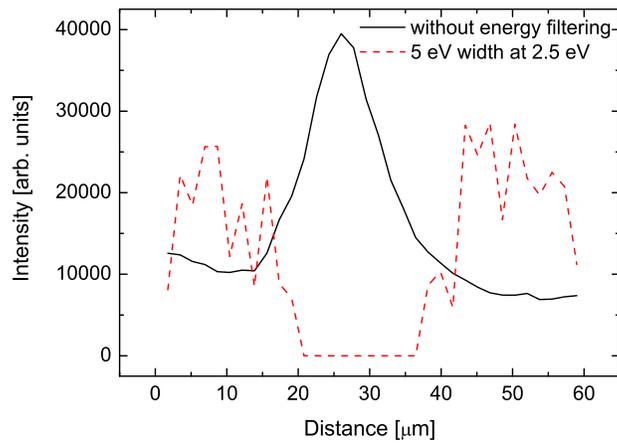


Abbildung C.2. Linescan eines Emissionsbildes ohne und mit Energiefilterung von $\Delta E = 5$ eV Energiebreite

erklären, dass in der Nähe der Elektroden hohe Mikrofelder auftreten, welche Gundel et al. berechnet haben [Gun96b] (s. auch Abschnitt 3.4.2). Diese beeinflussen die Auflösung deutlich, weil die Startenergie der Elektronen über einen Bereich bis einige zehn eV verschmiert.

Danksagung

Den Herren Professoren möchte ich für die Unterstützung während der Experimente und die Stellung der interessanten Aufgabe danken. Das Arbeitsklima in der Gruppe war stets freundlich und hilfsbereit.

Ohne die Unterstützung der mechanischen und elektronischen Werkstätten des Institutes für Physik der Johannes Gutenberg-Universität wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums mit Rat und Tat unterstützt haben und mir den Rücken für das Studieren durch ihre finanzielle Unterstützung freigehalten haben. Außerdem bedanke ich mich bei ihnen, dass sie mich stets dazu animiert haben, die Arbeit schnellstmöglich abzuschließen. Meiner Frau möchte ich dafür danken, dass sie — vor allem in der Endphase — meinen Stress ertragen und mir den Raum geschaffen hat, den ich für das Fertigstellen der vorliegenden Arbeit benötigt habe.

Eigene Publikationen

(a) zu den Ergebnissen dieser Arbeit:

1. *Visualization of Field Induced Ferroelectric Electron Emission from TGS Using EEM*
M. Klais, D. Averty, H.W. Gundel und G. Schönhense, **Applied Physics A** **78** (2004)67-72
2. *Energy-Resolved Analysis of Ferroelectric Electron Emission from TGS using Emission Electron Microscopy*
M. Klais, H.W. Gundel and G. Schönhense, **Applied Physics A** **80** (2005)545-549
3. *Microspectroscopy and Spectromicroscopy with Photoemission Electron Microscopy Using a New Kind of Imaging Energy Filter*
M. Merkel, M. Escher, J. Settemeyer, D. Funnemann, A. Oelsner, Ch. Ziethen, O. Schmidt, M. Klais und G. Schönhense, **Surf. Science** **480** (2001)196-202

(b) Mitwirkung bei Synchrotronstrahlzeiten mit derselben Mikroskopiemethode:

4. *New Applications of the Magnetic X-ray Circular Dichroism Method for Surface-Magnetism Investigations in a Photoemission Electron Microscope*
S.A. Nepijko, M. Klais, A. Oelsner, O. Schmidt, G.H. Fecher, G. Schönhense, U. Muschiol, C.M. Schneider, S. Zennaro, N. Zema and N.N. Sedov, **Applied Physics A** **74** (2002)295-298
5. *Size-Dependence of Magnetic Domain Patterns in Exchange-Biased Permalloy/NiO Microstructures*
C.M. Schneider, O. de Haas, D. Tietjen, U. Muschiol, N. Cramer, Z. Celinski, A. Oelsner, M. Klais, Ch. Ziethen, O. Schmidt, G. Schönhense, N. Zema und S. Zennaro, **J. Phys. D: Appl. Phys.** **35** (2002)2472-2478
6. *Micromagnetism of two-dimensional permalloy particles with different aspect ratios*
S.A. Nepijko, M. Klais, G. Schönhense, N. Cramer, Z. Celinski, C.M. Schneider, S. Zennaro, N. Zema, N.N. Sedov, **Applied Physics A** **76** (2003)809-815

7. *Microspectroscopy and imaging using a delay line detector in time-of-flight photoemission microscopy*
A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki und H. Schmidt-Böcking, **Review of Scientific Instruments** **72** 10(2001)3968-3974

(c) Tagungsbeiträge:

8. *Elektronenemission von der freien Oberfläche von Ferroelektrika*
M. Klais, G. Schönhense und H.W. Gundel, **Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 26. März bis 30. März 2001, Hamburg** (Vortrag)
9. *Electron emission microscopy used to observe intrinsic emission from the surface of ferroelectrics*
M. Klais, G. Schönhense und H.W. Gundel, **Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, 7. bis 12. September 2001, Innsbruck** (Poster) (der Posterbeitrag wurde mit dem „Best Poster Award“ ausgezeichnet)
10. *Energieverteilung der ferroelektrischen Elektronenemission von der freien Oberfläche von TGS*
M. Klais, H.W. Gundel und G. Schönhense, **Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 08. März bis 12. März 2004, Regensburg** (Vortrag)

Literaturverzeichnis

- [And99] S. Anders, H. A. Padmore, R. M. Duarte, T. Renner, T. Stammer, A. Scholl, M. R. Scheinfein, J. Stöhr, L. Séve and B. Sinkovic. *Rev. Sci. Instr.* **70** (10) (1999), 3973.
- [Bie98] K. Biedrzycki, L. Markowski and Z. Czapla. *Physica Status Solidi A* **165** (1998), 283.
- [Bih76] R. L. Bihan and J. L. Chartier. *Ferroelectrics* **13** (1976), 475.
- [Bih89] R. L. Bihan and B. Abboud. *Ferroelectrics* **92** (1989), 375.
- [Bra00] P. Bravo. *Modelisation d'une structure ferroélectrique en couche mince*. Master's thesis, University of Nantes, France (2000). (in french).
- [Brü33] E. Brüche. *Zeitschrift für Physik* **86** (1933), 448.
- [Bur79] J. C. Burfoot and G. W. Taylor. *Polar Dielectrics and their Applications*. University of California Press, Berkley and Los Angeles (1979).
- [Bus87] G. Busch. *Ferroelectrics* **74** (1987), 267.
- [Chm89] J. Chmelik, L. Veneklasen and G. Marx. *Optik* **83** (1989), 155.
- [Dun99] A. Dunaevsky, Y. E. Krasik, J. Felsteiner and S. Dorfman. *J. Appl. Phys.* **85** (12) (1999), 8464.
- [Esc04] M. Escher (FOCUS GmbH). *private communication* .
- [FOC] FOCUS GmbH. *CSA 300*. Am Birkhecker Berg 20, D-65510 Hünstetten-Görsroth, <http://www.focus-gmbh.com>.
- [Fur73] Y. Furuhashi and K. Taniyama. *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973), 361.
- [Gun96a] H. Gundel. *Electron Emission from Ferroelectrics: A New Generation of Pulsed Electron Beam Sources*. Ph.D. thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, Germany (1996). (english), Shaker Verlag Aachen, ISBN 3-8265-1403-3, ISSN 0945-0963.

- [Gun96b] H. Gundel. *Ferroelectrics* **184** (1996), 89.
- [Had75] A. Hadni and R. Thomas. *Physica Status Solidi (a)* **31** (1975), 71.
- [Had76] A. Hadni. *Ferroelectrics* **13** (1976), 491.
- [Hat73] J. Hatano, F. Suda and H. Futama. *Japan. Journal of Applied Physics* **12** (1973), 1644.
- [Hoo55] J. Hooten and W. Merz. *Phys. Rev.* **98** (1955), 409.
- [Hos57] S. Hoshino, Y.Okaya, F. Jona and R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **107** (1957), 1255.
- [Hos59] S. Hoshino, Y. Okaya and R. Pepinsky. *Phys. Rev.* **115** (1959), 323.
- [Kae87] W. Kaenzig. *Ferroelectrics* **74** (1987), 285.
- [Kla98] M. Klais. *Visualisation de l'émission ferroélectrique à partir de TGS par microscopie électronique à émission (EEM emission electron microscope)*. Master's thesis, Université de Nantes (1998).
- [Kla01a] M. Klais, H. Gundel and G. Schönhense. In *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Hamburg*. Deutsche Physikalische Gesellschaft (2001).
- [Kla01b] M. Klais, H. W. Gundel and G. Schönhense. In *Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie, Innsbruck* (2001).
- [Kla04] M. Klais, A. Averty, H. W. Gundel and G. Schönhense. *Appl. Phys. A* **78** (1) (2004), 67.
- [Kla05] M. Klais, H. Gundel and G. Schönhense. *Appl. Phys. A* **80** (2005), 545.
- [Kra99] Y. E. Krasik, A. Dunaevsky and J. Felsteiner. *J. Appl. Phys.* **85** (11) (1999), 7946.
- [Le 68] R. Le Bihan and C. Sella. In *Proceedings of the Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy*, vol. 1 (1968). 91, 91.
- [Le 89] R. Le Bihan. *Ferroelectrics* **97** (1989), 19.
- [Mar01] G. Marx. *Photoemissionselektronenmikroskopie*. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2001).
- [Mat56] B. Matthias, Miller and Rameika. *Phys. Rev.* **104** (3) (1956), 849.

- [Mer54] W. Merz. *Phys. Rev.* **95** (3) (1954), 690.
- [Mil58a] R. Miller. *Phys. Rev.* **11** (1958), 736.
- [Mil58b] R. Miller. *Phys. Rev.* **112** (1958), 755.
- [Mil59] R. Miller and A. Savage. *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959), 294.
- [Miy97] M. Miyake, S. Ibuka, K. Yasouka and S. Ishii. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997), 6004.
- [Oel01] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki and H. Schmidt-Böcking. *Review of Scientific Instruments* **72** (10) (2001), 3968.
- [Oel05] A. Oelsner, A. Krasnyuk, S. Nepijko, C. Schneider and G. Schönhense. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **144-147** (2005), 771.
- [Oku94] M. Okuyama, J. Asano and Y. Hamakawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994), 5506.
- [Ple93] G. Pleyber, K. Biedrzycki and R. Le Bihan. *Ferroelectrics* **141** (1993), 125.
- [Rie94] H. Riege. *Nuclear Instruments and Methods A* **340** (1) (1994), 80.
- [Ros74] B. Rosenblum, P. Braunlich and J. Carrico. *Appl. Phys. Lett.* **25** (1974), 17.
- [Ros81] G. Rosenman, J. J. Tomashpolski, E. I. Boikova and M. A. Sevostianov. *Ferroelectrics* **31** (1981), 139.
- [Ros97] G. Rosenman, D. S. K. Garb, R. Cohen and Y. E. Krasik. *J. Appl. Phys.* **82** (2) (1997), 772.
- [Ros00] G. Rosenman, D. Shur, Y. E. Krasik and A. Dunaevsky. *J. Appl. Phys.* **88** (11) (2000), 6109.
- [Sch99] G. Schönhense. *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999), 9517.
- [Sch00] C. Schwan, F. Martin, G. Jakob, J. C. Martinez and H. Adrian. *Eur. Phys. J. B* **14** (2000), 477.
- [Sch02] C. Schneider and G. Schönhense. *Rep. Prog. Phys.* **65** (2002), R1785.
- [Sha97] D. N. J. Shannon, P. W. Smith, P. J. Dobson and M. J. Shaw. *Appl. Phys. Lett.* **70** (12) (1997), 1625.

- [Shu96] D. Shur, G. Rosenman, Y. E. Krasik and V. D. Kugel. *J. Appl. Phys.* **79** (1996), 3669.
- [Shu97] D. Shur, G. Rosenman and Y. E. Krasik. *Appl. Phys. Lett.* **70** (5) (1997), 574.
- [Shu98] D. Shur, G. Rosenman, Y. E. Krasik and R. Advani. *J. Phys. D* **31** (1998), 1375.
- [Tik78] N. Tikhomirov et al. *Sov. Phys. Crystallogr.* **23** (6) (1978), 701.
- [Ton94] B. Tonner and D. Dunahm. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **347** (1994), 436.
- [Ven92] L. H. Veneklasen. *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992), 5513.
- [Zha98a] W. Zhang and W. Huebner. *J. Appl. Phys.* **83** (11) (1998), 6034.
- [Zha98b] W. Zhang, W. Huebner and G. D. Waddill. *Ferroelectrics* **215** (1998), 75.
- [Zie99] C. Ziethen. *Ortsaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie und elementaufgelöste Abbildung mit einem Photoemissions-Spektromikroskop*. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999).