Korrelative Analyse von Mikrostruktur und Feldemission in NbTiN- und Nb_3Sn-Dünnschichten für supraleitende RF-Cavities

Frederic Braun

BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Bergische Universität Wuppertal
Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs
Physik der Bergischen Universität Wuppertal

April 2026

Erstgutachter: Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht
Zweitgutachter: Dr. Marc Wenskat

Abstract

Supraleitende, mit Radio-Frequenz (SRF) betriebene Hohlraumresonaroren (Cavities) bilden die Grundlage moderner Teilchenbeschleuniger, sowohl für Großgeräte der Grundlagenforschung als auch in industriellen und medizinischen Anwendungen. Die Leistungsfähigkeit von SRF-Cavities wird durch die thermische Stabilität, die obere kritische Magnetflussdichte sowie durch feldemissionsbedingte Effekte begrenzt. Klassische Niob-Cavities erfordern tiefe Betriebstemperaturen von 2 K, um effizient betrieben werden zu können, was den Kühlaufwand und die damit verbundenen Betriebskosten stark erhöht. Materialien wie Nb_3Sn und NbTiN versprechen aufgrund höherer kritischer Temperaturen und Magnetflussdichten sowohl eine Reduktion der Kühlanforderungen als auch eine Steigerung der maximal erreichbaren Feldstärken.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses struktureller und chemischer Oberflächeneigenschaften auf die Feldemissionseigenschaften von Nb_3Sn-Dünnschichten auf Niob- und Kupfersubstraten sowie von NbTiN-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten. Hierfür wurde das an der Bergischen Universität Wuppertal entwickelte Feldemissions Rastermikroskop *(engl.: Field Emission Scanning Microscope (FESM))* wieder in Betrieb genommen, kalibriert und mit einer eigens entwickelten Steuerungs- und Auswertungssoftware ausgestattet. Das FESM ermöglicht ortsaufgelöste Messungen lokaler Emissionszentren, die Analyse von I–V-Kennlinien und die Bestimmung von Feldverstärkungsfaktoren einzelner Mikrostrukturen.

Bei den NbTiN-Dünnschichten zeigt sich, dass gezielte Wärmebehandlungen zu Kornwachstum, Reduktion von Eigenspannungen im Kristallgitter und erhöhter mittlerer Einsatzfeldstärke führen. Die thermische Relaxation und strukturelle Homogenisierung verbessern signifikant die Feldemissionseigenschaften und die Stabilität gegenüber delaminationsbedingten Oberflächenschäden.

Die Nb_3Sn-Proben auf Nb- und Cu-Substraten weisen eine Ausbildung der A15-Struktur auf. Während Oberflächenbehandlungen bei den Nb_3Sn auf Niobsubstraten die Rauheit deutlich reduzieren, zeigt die Variation der Nb-Zwischenschicht bei den Proben mit dem Kupfersubstrat einen entscheidenden Einfluss auf Kristallitgrößen, Schichthomogenität und Feldemissionseigenschaften. Poröse, flockenartige Strukturen führen zu höheren mittleren Einsatzfeldstärken, während dichtere oder rauere Oberflächen eine stärkere Feldüberhöhung erzeugen und die Einsatzfeldstärken reduzieren.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**
2.1 Hohlraumresonatoren und neue Materialien 5
2.1.1 Grundlagen der Hohlraumresonatoren 6
2.1.2 Supraleitende Hohlraumresonatoren 7
2.1.3 Motivation für neue Materialien 8
2.2 Feldemission aus metallischen Oberflächen 11
2.2.1 Fowler-Nordheim-Theorie 11
2.2.2 Lokale Feldüberhöhung 13
2.2.3 Einfluss von Oberkontamination auf die FE 15
2.3 Analyse der Oberflächentopographie 19
2.3.1 Oberflächentextur 19
2.3.2 Autokorrelationsfunktion und Leistungsdichtespektrumsfunktion . . . 20
2.3.3 Funktionsweise eines optischen Profilometer 21
2.3.4 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops 22
2.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit einem Kristallgitter 23
2.4.1 Streuvermögen von Röntgenstrahlen 23
2.4.2 Die Bragg-Bedingung 25
2.4.3 Einfluss des Kristallgitters auf die Schärfe und Position der Beugungspeaks 26
2.5 Wechselwirkungen von Elektronen mit Oberflächen 32
2.6 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie 35

3 Das Feldemissionsrastermikroskop **39**
3.1 Experimenteller Aufbau 40
3.2 Steuerungssoftware 42
3.2.1 Softwarearchitektur 42
3.2.2 Die graphische Oberfläche 43
3.2.3 Die Höhenkalibrierung 45
3.3 Messprotokolle und Datenanalyse 47
3.3.1 Messfehler des FESMs 47
3.3.2 Strom-Spannungskurven 49
3.3.3 Konstanter-Strom-Map 52
3.4 Die Testspitze und ihre Herstellung 53

4 Charakterisierung von NbTiN SI-Mehrschichtsystemen 59
4.1 Das NbTiN-Probensystem 59
4.2 Kristallstrukturanalyse mittels XRD 60
4.2.1 Simulation eines idealen NbTiN-Diffraktogramms 60
4.2.2 Ergebnisse der XRD-Messungen aller NbTiN-Proben 61
4.2.3 Spannungsmessung nach der $\sin^2(\Psi)$-Methode 70
4.3 Untersuchung der Oberflächenrauheit 74
4.3.1 Messungen mit dem OP 75
4.3.2 Messungen mit dem AFM 78
4.4 Untersuchung der Feldemissionseigenschaften von NbTiN 81
4.4.1 Bestimmung der Austrittsarbeit von NbTiN 81
4.4.2 Ergebnisse der FESM-Messungen 85

5 Charakterisierung von Nb_3Sn-Schichten 111
5.1 Die Nb_3Sn-Probensysteme 112
5.2 Kristallstrukturanalyse mittels XRD 113
5.3 Untersuchung der Oberflächenrauheit 125
5.4 Oberflächenmorphologie und lokale Elementverteilung 129
5.5 Untersuchung der Feldemissionseigenschaften 137
5.6 Diskussion der Ergebnisse der Nb_3Sn-Proben 147

6 Zusammenfassung 151

Literaturverzeichnis 155

A 169

Kapitel 1

Einleitung

Supraleitende Hochfrequenz-Resonatoren (engl.: *superconducting radio frequency*, SRF) bilden die Grundlage zahlreicher moderner Teilchenbeschleuniger, die sowohl in der Grundlagenforschung als auch in industriellen und medizinischen Anwendungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind die großen Beschleunigeranlagen wie der europäische Röntgenlaser XFEL [1], der Large Hadron Collider (LHC) [2] oder das geplante Internationale Linear Collider (ILC)-Projekt [3], in denen SRF-Kavitäten zur Erzeugung hochbrillanter Strahlen gelandener Teilchen beitragen. Neben ihrer zentralen Bedeutung in der Wissenschaft finden SRF-Systeme zunehmend Anwendung in kompakten Beschleunigern für industrielle und medizinische Zwecke [4]. Das derzeit am weitesten verbreitete Material für SRF-Cavities ist Niob, das aufgrund seiner hohen kritischen Temperatur von etwa $T_c = 9.2\,\mathrm{K}$, seiner guten chemischen Stabilität und der vergleichsweise einfachen Verarbeitung eine weit fortgeschrittene technologische Entwicklung erreicht hat [5]. Die stetige Verbesserung der Effizienz und Leistungsfähigkeit von Cavity-Systemen ist daher sowohl wissenschaftlich als auch technologisch von großem Interesse. Ein wichtiger Aspekt ist die Kühlung der Cavities. Um Niob-Cavities effizient betreiben zu können, müssen diese für optimale Bedingungen auf Temperaturen von weniger als 2 K herunter gekühlt werden. Dies ist technologisch aufwendig und teuer. Flüssiges Helium besitzt eine Siedetemperatur von 4.2 K. Um Helium auf Temperaturen um 2 K abzukühlen, ist eine starke Druckabsenkung erforderlich, was den technischen und energetischen Aufwand erheblich erhöht. Selbst idealisierte Abschätzungen zeigen, dass hierfür pro Watt Kühlleistung ein Energieeinsatz von mindestens mehreren hundert Watt notwendig ist. Ein Ansatz zur Erhöhung der Betriebstemperatur besteht in der Verwendung von Materialien mit höherer kritischer Temperatur. Dadurch geht die Cavity bereits bei höheren Temperaturen in den supraleitenden Zustand über und kann, aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des supraleitenden Widerstands, effizienter betrieben werden. Hierfür ist Nb_3Sn ein interessanter Kandidat, da die kritische Temperatur bei 18 K liegt, womit ein Betrieb einer Nb_3Sn-Cavity bei 4.2 K möglich erscheint [6]. Ein weiterer Aspekt ist die schlechte Wärmeleitfähigkeit von Supraleitern. Während des Betriebs treten auf den Innenwänden der Cavity lokale Wärmequellen auf. Diese können durch mikroskopische Oberflächenfehler, Fremdpartikel, Materialverunreinigungen, endlicher Restwiderstand oder auch Feldemission induziert werden. Kann die zugefügte Wärme nicht schnell genug abgeleitet werden, bricht die Supraleitung lokal zusammen und löst so eine Kettenreaktion aus. An der Stelle, an der das Niob normalleitend wird, erhöht sich der Widerstand, was zu mehr Wärme führt und somit größere Bereiche der Cavity normalleitend werden, bis es endgültig zum sogenannten Quench kommt, also dem komplette Zusammenbruch der Supraleitung. Aus diesem Grund wird daran geforscht Cavities aus einem gut wärmeleitenden Material, wie zum Beispiel Kupfer, herzustellen und nur

auf die Innenwände eine dünne Schicht supraleitendes Material aufzubringen [7, 8]. Neben der Verbesserung der thermischen Stabilität spielt auch die Erhöhung der maximal erreichbaren Feldstärken eine entscheidende Rolle. Ein wesentlicher Nachteil von Niob ist seine vergleichsweise niedrige obere kritische Magnetflussdichte B_{c2}, wodurch der maximale erreichbare Beschleunigungsgradient auf etwa $E_{acc} \approx 50\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ begrenzt ist [5]. Darüber hinaus stellt die Feldemission eine weitere wesentliche Limitierung für SRF-Cavities dar. Sie führt nicht nur zu Energieverlusten, sondern kann durch Sekundäreffekte wie Röntgenstrahlung oder lokale Erwärmung die supraleitenden Eigenschaften der Cavity erheblich beeinträchtigen. Insbesondere bei hohen Beschleunigungsgradienten können die emittierten Elektronen auf die Cavitywand zurückschlagen, was lokale Hotspots erzeugt und letztlich ebenfalls zu einem Quench führen kann. Das Verständnis und die Kontrolle feldemissionsbedingter Prozesse sind daher entscheidend für die weitere Leistungssteigerung von SRF-Cavities und bilden zentrale Schwerpunkte aktueller Forschung. Um diese fundamentalen Grenzen zu überwinden, richtet sich die aktuelle Forschung verstärkt auf alternative supraleitende Materialien mit höheren kritischen Parametern. Verbindungen wie Nb_3Sn oder NbTiN besitzen signifikant höhere kritische Temperaturen und obere kritische Magnetflussdichten, was eine Steigerung der thermischen Stabilität und eine Reduktion der Oberflächenverluste bei hohen Feldstärken verspricht. NbTiN, mit einer kritischen Temperatur von 17 K und hoher chemischer Robustheit, bietet darüber hinaus den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Abscheidung in Dünnfilmform auf Niobsubstraten [9]. Ein besonders vielversprechender Ansatz zur weiteren Leistungssteigerung von SRF-Cavities ist die Implementierung von Mehrschichtsystemen nach dem von Gurevich vorgeschlagenen Konzept [10–12]. Dabei werden supraleitende Schichten mit hohen kritischen Feldern alternierend mit dünnen dielektrischen Barrieren auf einem Niobsubstrat abgeschieden. Dieses Multilayer-Design soll durch die Abschirmung des Substrats gegen hohe Magnetfelder und die Verzögerung des Eindringens von Flussschläuchen die effektive Feldgrenze deutlich anheben. Dieses Design erlaubt den Betrieb der Cavities bei höheren Beschleunigungsgradienten. Damit gewinnt die Untersuchung der Feldemissionseigenschaften der neuen Materialien an Bedeutung, da die Bedeutung von parasitärer Feldemission bei hohen Gradienten überproportional ansteigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss struktureller und chemischer Oberflächeneigenschaften auf die Feldemissionseigenschaften von Nb_3Sn-Dünnschichten auf Niob- und Kupfersubstraten sowie NbTiN-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten systematisch zu untersuchen. Für die Untersuchungen kommt das an der Bergischen Universität Wuppertal entwickelte FESM (engl.: *field emission scanning microscope*) zum Einsatz [13]. Das FESM bietet gegenüber klassischen Hochspannungsprüfständen den entscheidenden Vorteil, dass lokale Emissionszentren direkt detektiert und korreliert mit der Oberflächentopographie analysiert werden können. Dadurch lässt sich die Feldemission nicht nur statistisch, sondern ortsaufgelöst erfassen. Die in dieser Arbeit entwickelte FESM-Software ermöglicht zudem eine automatisierte Erfassung der I–V-Kennlinien sowie eine präzise Bestimmung der Einsatzfeldstärke und der Feldverstärkungsfaktoren einzelner Mikrostrukturen. Die NbTiN-Proben werden einer gezielten Wärmebehandlung unterzogen, um den Einfluss thermischer Prozesse auf die strukturellen Eigenschaften und das Feldemissionsverhalten zu analysieren. Hierzu werden Kristallitgrößen und Eigenspannungen mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt und die Oberflächenmorphologie mit optischer Profilometrie und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Die Nb_3Sn-Proben werden hinsichtlich unterschiedlicher Substratmaterialien und chemischer Oberflächenbehandlungen untersucht. Dabei kommen unter anderem Behandlungen mit Königswasser sowie mit Königswasser und anschließender Flusssäure zum Einsatz. Ergänzend

werden Röntgendiffraktometrie, optische Profilometrie und Rasterelektronenmikroskopie verwendet, um die Schichteigenschaften zu analysieren und mit den FESM-Ergebnissen zu korrelieren.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen systematisch dargestellt. Zunächst erfolgt eine Einführung in das Konzept der Hohlraumresonatoren, deren zentrale Bedeutung für Teilchenbeschleuniger sowie die Gründe für den Einsatz von Niob als Standardmaterial. Darüber hinaus werden alternative Materialien und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile diskutiert. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf den physikalischen Mechanismen der Feldemission an metallischen Oberflächen, einschließlich des Effekts der Feldüberhöhung. Darauf aufbauend werden unterschiedliche Formen von Oberflächenrauheiten sowie geeignete Messmethoden vorgestellt.
Da für die experimentellen Untersuchungen verschiedene Analyseverfahren eingesetzt werden, werden im weiteren Verlauf die theoretischen Grundlagen der Röntgendiffraktometrie erläutert. Dabei wird insbesondere auf die Bestimmung von Kristallitgrößen und Eigenspannungen aus den Beugungsdaten eingegangen. Außerdem werden verschiedene Rauheitsparameter eingeführt und die Funktionsweise eines optischen Profilometers erläutert. Dabei wird insbesondere auf das Messprinzip der Weißlichtinterferometrie eingegangen, das eine berührungslose und hochauflösende Bestimmung der Oberflächentopographie ermöglicht. Ergänzend dazu wird die Rasterkraftmikroskopie als weiteres hochauflösendes Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächen hinsichtlich ihrer Topographie und mechanischen Eigenschaften vorgestellt. Um die untersuchten Oberflächen umfassend charakterisieren zu können, werden zudem die Grundlagen des Rasterelektronenmikroskops dargestellt. Hierbei stehen die Erzeugung und Detektion unterschiedlicher Signalarten wie Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung im Vordergrund, die jeweils spezifische Informationen über Morphologie, Materialkontrast und chemische Zusammensetzung liefern. Abschließend wird das Prinzip der Ultraviolett-Photonenelektronenspektroskopie beschrieben, das für die Charakterisierung der elektronischen Oberflächeneigenschaften von Bedeutung ist.

2.1 Hohlraumresonatoren und neue Materialien

Hohlraumresonatoren, im Folgenden auch *Cavities* genannt, bilden das Herzstück moderner Teilchenbeschleuniger. In ihnen werden über hochfrequente elektromagnetische Felder geladene Teilchen beschleunigt. Die Leistungsfähigkeit eines Beschleunigers hängt daher entscheidend von den Eigenschaften dieser Resonatoren ab. Insbesondere der erreichbare Beschleunigungsgradient, die Energieeffizienz sowie die Betriebskosten stehen in direktem Zusammenhang mit dem verwendeten Material und deren Fertigungsverfahren.
In diesem Kapitel werden zunächst die grundlegenden Funktionsprinzipien von Hohlraumresonatoren vorgestellt, bevor der aktuelle Stand der Technik anhand von supraleitendem Niob

erläutert wird. Anschließend wird die Motivation für den Einsatz neuer Materialien diskutiert und die Eigenschaften von NbTiN sowie Nb_3Sn näher betrachtet. Abschließend erfolgt ein Vergleich der verschiedenen Ansätze sowie ein Ausblick auf das Potenzial dieser Materialien für zukünftige Beschleunigerprojekte.

2.1.1 Grundlagen der Hohlraumresonatoren

In einer Cavity werden geladene Teilchen mittels eines Radiofrequenz- (RF-)Feldes beschleunigt. Typische Frequenzen liegen zwischen 50 MHz und 4000 MHz, abhängig von der Geometrie und dem Anwendungsgebiet [5]. Je nach Teilchen gibt es verschiedene Geometrien von Cavities, wobei das Gewicht bzw. die Ruhemasse des Teilchens und seine Endenergie ausschlaggebend sind [5]. Teilchen, die eine Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit besitzen, wie zum Beispiel Elektronen im Röntgenlaser oder Protonen im LHC, werden in so genannten TM_{010}-Modus beschleunigt. TM steht für *Transversal Magnetic*. Das bedeutet, dass das elektromagnetische Feld in diesem Modus keine Magnetfeldkomponente B in Ausbreitungsrichtung besitzt. Die tiefgestellte 010 beschreibt eine starke longitudinale elektrische Feldkomponente E in Ausbreitungsrichtung, die die Teilchen beschleunigt. Abbildung 2.1 zeigt schematisch eine einzellige Cavity mit eingezeichneten Feldlinien der elektrischen und magnetischen Komponenten. Cavities bestehen meist aus mehreren Zellen in denen sich eine stehende Welle ausbreitet, die im π-Modus betrieben wird. Das bedeutet, dass das elektromagnetische Feld in den benachbarten Zellen gegenläufig schwingt. Die E- und B-Felder sind nicht homogen innerhalb der Cavity verteilt. So kommt es am Äquator zu einer Überhöhung des B-Feldes B_{pk} und an der Iris zu einer Überhöhung des E-Feldes E_{pk} um bis zu einem Faktor von 2.5 des angelegten Beschleunigungsfeldes E_{acc} [5].

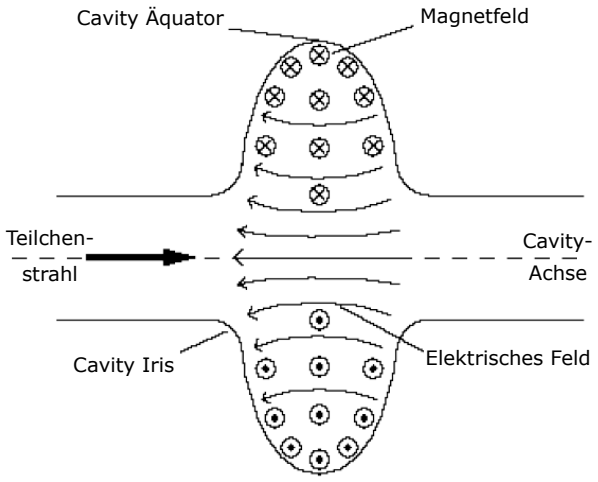

Abbildung 2.1: *Schematische Darstellung einer einzelligen Cavity im TM_{010}-Modus [5].*

Durch die Wahl einer optimalen Zellenlänge und dem Einspeisen einer Beschleunigungsspannung durch das RF-Feld kann jedes phasenrichtig eingespeiste Teilchen ein kontinuierlich beschleunigendes elektrisches Feld E_{acc} erfahren. Ein Teil der hineingesteckten Hochfrequenzleistung wird jedoch nicht für die Beschleunigung der Teilchen wirksam, sondern in den Resonatorwänden als Wärme umgesetzt. Der Gütefaktor Q_0 beschreibt das Maß dieses Verlustes und kann als

$$Q_0 = \frac{\omega W_L}{P_c} = \frac{G}{R_s} \tag{2.1.1}$$

ausgedrückt werden. Hier ist ω die Kreisfrequenz des elektrischen Feldes, W_L die in den Resonatorwänden gespeicherte Energie und P_c die Verlustleistung. Außerdem kann die Güte Q_0 als das Verhältnis einer geometrischen Konstante G zu dem Oberflächenwiderstand R_s geschrieben werden, wobei R_s nur von der RF-Frequenz und intrinsischen Materialeigenschaften abhängt. Um Q_0 zu maximieren, muss P_c oder R_s minimiert werden. Für supraleitende Cavities, mehr dazu im nachfolgenden Abschnitt, sind Werte $R_s \approx 1 - 10\,\mathrm{n\Omega}$ und $Q_0 \approx 10^{10} - 10^{11}$ erreichbar [5, 14, 15], wohingegen normalleitende Kupfer-Cavities Gütefaktoren von nur $Q_0 \approx 10^5 - 10^6$ erreichen [16, 17]. Theoretisch bleibt der Gütefaktor Q_0 bis zum maximal erreichbaren E_{acc} konstant und fällt erst dann abrupt ab, wenn B_{pk} das kritische Magnetfeld des Supraleiters erreicht. In der Praxis treten jedoch verschiedene limitierende Phänomene auf, die bereits bei niedrigeren Feldstärken zu einer signifikanten Reduktion des Gütefaktors führen. Neben Multipacting [18], bei dem resonante Elektronenlawinen zu erhöhten Verlusten führen, dem thermischen Durchbruch [19] infolge lokaler Überhitzung der supraleitenden Oberfläche, dem High-Field Q-Slope [20], der sich als feldabhängige Verschlechterung der Güte bei hohen Beschleunigungsfeldern äußert, sowie der Hydrogen Q-Disease [21], verursacht durch wasserstoffinduzierte Normalleitungsbereiche, stellt auch die Feldemission [19] eine zentrale Limitierung dar. Dabei treten bei hohen elektrischen Feldstärken Elektronenströme von der Resonatoroberfläche aus, die zusätzliche Energieverluste verursachen und über lokale Erwärmung bis hin zum Quench führen können. Das grundlegende physikalische Prinzip der Feldemission wird in Abschnitt 2.2 ausführlich dargestellt. Dabei ist anzumerken, dass Multipacting und Feldemission sowohl in supraleitenden als auch in normalleitenden RF-Cavities auftreten, während die übrigen Phänomene ausschließlich supraleitende Cavities betreffen.

2.1.2 Supraleitende Hohlraumresonatoren

Wie bereits in Gleichung 2.1.1 gezeigt wurde, muss für einen hohen Gütefaktor der Oberflächenwiderstand R_s möglichst klein sein. R_s setzt sich in RF-Feldern vereinfacht aus zwei Termen zusammen. Zum einen aus einem temperaturabhängigen Term $R_{BCS}(T)$ und einem Restwiderstand R_0. Somit lässt sich der Oberflächenwiderstand mit

$$R_s = R_{BCS}(T) + R_0 \tag{2.1.2}$$

beschreiben. Der temperaturabhängige Beitrag $R_{BCS}(T)$ lässt sich aus der mikroskopischen Theorie der Supraleitung (BCS-Theorie nach Bardeen, Cooper und Schrieffer) ableiten [22]. Unterhalb der Sprungtemperatur T_c bilden Elektronen über eine effektive anziehende Wechselwirkung sogenannte Cooper-Paare. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Zahl thermisch angeregter quasifreier Elektronen exponentiell ab, sodass der Anteil der Cooper-Paare gegen die gesamte Elektronendichte strebt. Bei 0 K sind damit keine thermischen Anregungen mehr vorhanden. Die Cooper-Paare bewegen sich kohärent wie Bosonen und tragen widerstandsfrei zum Stromfluss bei. Infolgedessen sinkt der Oberflächenwiderstand R_s im supraleitenden Zustand stark ab und erreicht für Niob bei typischen Frequenzen Werte im Bereich von 1-10 $\mathrm{n\Omega}$ [5]. Der Restwiderstand R_0 wird durch die Qualität des Materials bestimmt. So können Verunreinigungen und Defekte den Restwiderstand ansteigen lassen [5].
Ein weiteres zentrales Merkmal der Supraleitung ist der Meißner-Ochsenfeld-Effekt, bei dem ein Supraleiter unterhalb der Sprungtemperatur Magnetfelder nahezu vollständig aus seinem

Inneren verdrängt [23]. Bei Typ-I-Supraleitern hält diese vollständige Verdrängung nur bis zu einem kritischen Magnetfeld B_c an. Wird dieses überschritten, geht der Supraleiter in den normalleitenden Zustand über, da der supraleitende Zustand energetisch nicht mehr stabil ist [22]. Bei Typ-II-Supraleitern existieren hingegen zwei kritische Magnetfeldstärken, die B_{c1} und B_{c2} genannt werden. Bis zu einer magnetischen Feldstärke B_{c1} wird das Magnetfeld vollständig verdrängt. Bei höheren Feldstärken dringt das Magnetfeld über sogenannte Flussschläuche in das Material ein, wodurch der supraleitende Zustand im Kern der Flussschläuche lokal unterdrückt wird, während er außerhalb weiterhin besteht. Erst oberhalb einer magnetischen Feldstärke B_{c2} kommt es zu einem vollständigen Zusammenbruch der Supraleitung [24, S. 17ff]. In supraleitenden Resonatoren kann das Überschreiten lokaler kritischer Felder, begünstigt durch Feldverstärkung an Kanten oder Defekten, zu einem abrupten Übergang in den normalleitenden Zustand führen, der als Quench bezeichnet wird. Dieser Effekt trägt zusammen mit der Feldverstärkung an Kanten zur Begrenzung der maximal erreichbaren Beschleunigungsfeldstärken E_{acc} bei.
Ein großer Faktor, der die Leistungsfähigkeit der Cavity bestimmt, ist die Reinheit des Ausgangsmaterials, da diese mit einer guten thermischen Leitfähigkeit assoziiert wird. Diese wird durch das Verhältnis des Widerstands bei 295 K und des Widerstands bei 10 K, dem sogenannten Restwiderstandsverhältnis RRR (engl.: *residual resistivity ratio*) angegeben [25]:

$$\mathrm{RRR} = \frac{R_{295\,K}}{R_{10\,K}}. \tag{2.1.3}$$

In supraleitenden RF-Cavities (SRF) ermöglichen die supraleitenden Eigenschaften eine deutliche Reduzierung der Verlustleistung P_L und führen somit zu einem hohen Gütefaktor Q_0. Die Cavities werden aus supraleitendem Niob hergestellt und auf eine Temperatur von unter 4.2 K gekühlt [5, 25]. Niob ist als Typ-II-Supraleiter das Standardmaterial für SRF-Cavities, da es eine relativ hohe kritische Temperatur von $T_c = 9.2\,\mathrm{K}$ sowie hohe kritische Magnetfelder besitzt, wodurch hohe Beschleunigungsgradienten bei niedrigem Oberflächenwiderstand möglich sind. Das Material ist mechanisch duktil und lässt sich gut polieren sowie chemisch behandeln, was den Restwiderstand R_0 reduziert und Feldemission minimiert [5].

2.1.3 Motivation für neue Materialien

Supraleitende Niob-Cavities sind über Jahrzehnte etabliert und haben sich als technologisch zuverlässig und reproduzierbar erwiesen [5, 25, 26]. Allerdings besitzt Niob als Material, bedingt durch ein B_{c1} von etwa 200 mT [5], ein theoretisches Limit der Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} von etwa 50 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ [5]. Jenseits dieses Wertes überschreitet das Magnetfeld die kritische Feldstärke B_{c1}, sodass die Supraleitung lokal zusammenbricht und es zum Quench kommt. Diese Grenze macht deutlich, dass für künftige Beschleunigeranwendungen Materialien mit höheren kritischen magnetischen Feldstärken unabdinglich sind. Nicht nur das Erhöhen des Beschleunigungsgradienten ist eine Motivation für neue Materialien, sondern auch das Reduzieren von laufenden Kosten wie zum Beispiel das Kühlen der Cavities [5, 6]. Der BCS-Widerstand R_{BCS} kann in Abhängigkeit der Temperatur T durch

$$R_{BCS} = \frac{Af^2}{T} \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{k_B T}\right) \tag{2.1.4}$$

ausgedrückt werden. Hier ist A eine Materialkonstante, k_B die Boltzmannkonstante und f die Frequenz des angelegten RF-Feldes [5]. Die Energielücke $\Delta(0)$ kann über

$$\Delta(0) = 1.764 \cdot k_B T_c \tag{2.1.5}$$

genähert werden [27, S. 63]. Somit hat ein hohes T_c gleich zwei Vorteile. Zum Einen wird R_{BCS} stark reduziert, was einen höheren Gütefaktor Q_0 zur Folge hat und zum Anderen können die Cavities bei höheren Temperaturen betrieben werden, um die Kühlkosten erheblich zu senken [6]. In einer Machbarkeitsstudie zur Nutzung höherer Temperaturen wird angegeben, dass sich die Anlage-Kosten für 4.2 K-Kühlanlagen gegenüber 2 K um etwa den Faktor 3 reduzieren lassen [28].

Eine mögliche Alternative stellt die supraleitende A15-Verbindung von Nb_3Sn dar. Dieses Material besitzt eine deutlich höhere Sprungtemperatur von $T_c = 18.2$ K und eine kritische magnetische Feldstärke von $B_c = 535$ mT [29]. Da sowohl Niob als auch Nb_3Sn Typ-II-Supraleiter sind, hängt der stark reduzierte BCS-Oberflächenwiderstand R_{BCS} bei Nb_3Sn primär mit der höheren Sprungtemperatur zusammen. Dies ermöglicht zum einen ein deutlich reduziertes R_{BCS} und zum anderen die Möglichkeit, die Cavities bei einer erhöhten Betriebstemperatur zu betreiben, beispielsweise 4.2 K anstatt 2 K [6]. Abgeschätzt über die Carnot-Leistungszahl würde dies den Kryo-Aufwand für eine gegebene Kühlleistung auf etwa die Hälfte reduzieren, was eine deutliche Senkung der Kühlkosten zur Folge hätte. Abbildung 2.2 zeigt den Vergleich zwischen dem berechneten Gütefaktor Q_0 von Niob und Nb_3Sn bei verschiedenen Temperaturen basierend auf der BCS-Theorie. Zusätzlich werden gemessene Daten einer Nb_3Sn-Cavity gezeigt.

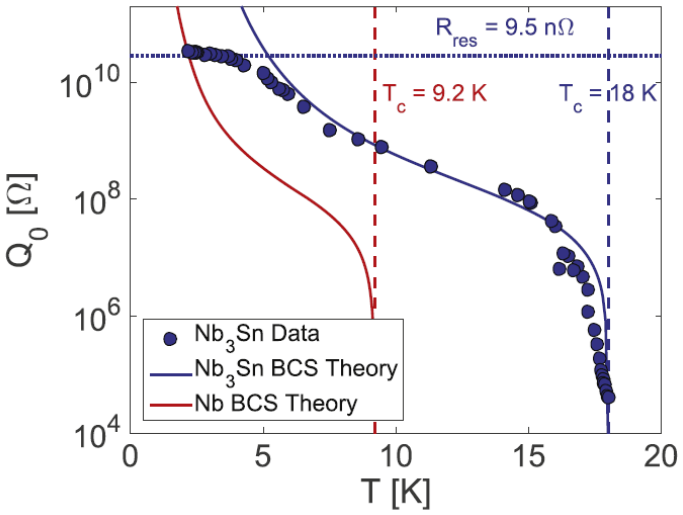

Abbildung 2.2: *Gütefaktor Q_0 gegen Temperatur bei einer RF-Frequenz von 1.3 GHz für Niob und Nb_3Sn. Die Berechnungen basieren auf der BCS-Theorie und die Daten stammen aus einer Messung einer Nb_3Sn-Cavity [6].*

Es ist deutlich zu erkennen, dass Nb_3Sn-Cavities bei Temperaturen oberhalb von 2 K einen besseren BCS-Gütefaktor Q_0 gegenüber herkömmlichen Niob-Cavities besitzen. Allerdings hat Nb_3Sn gegenüber Niob einen entscheidenden Nachteil. Die Wärmeleitfähigkeit von Nb_3Sn ist im Vergleich zu Niob deutlich niedriger [6]. Zudem ist Nb_3Sn sehr spröde [6, 30], weshalb es als Bulk-Material für Cavities ungeeignet ist. Da die erzeugte Wärme nicht schnell genug abtransportiert werden kann, bricht die Supraleitung schon bei geringen Feldstärken zusammen. Cavities aus Niob oder auch Kupfer können aber mit Nb_3Sn beschichtet werden. So können die vorteilhaften Eigenschaften von Nb_3Sn genutzt werden und gleichzeitig die Limitierungen durch die schlechte Wärmeleitfähigkeit umgangen werden [6]. Es wurde bereits

durch eine Kollaboration zwischen der Bergischen Universität Wuppertal und dem Thomas Jefferson National Laboratory eine mehrzellige Niob-Cavity mit Nb_3Sn beschichtet und getestet [29].

Neben Nb_3Sn wird auch NbTiN als vielversprechendes Material für supraleitende Cavities untersucht [9, 31]. NbTiN besitzt eine ähnlich hohe Sprungtemperatur von $T_c = 17.3\,\mathrm{K}$ [9] sowie ein im Vergleich zu Niob oder Nb_3Sn großes kritisches Magnetfeld von $B_{c2} = (11.41 \pm 1.02)\,\mathrm{T}$ [32] bzw. $B_{c2} = 15.2\,\mathrm{T}$ [33]. Allerdings muss hier erwähnt werden, dass der Wert von $B_{c2} = 15.2\,\mathrm{T}$ von 9 nm dicken stark gestörten Schichten stammt. Inwiefern sich der Wert bei dickeren und geordneten Schichten verändert ist nicht bekannt. Unbehandeltes NbTiN besitzt im Gegensatz zu reinem Niob ein geringeres B_{c1} von 33 mT. Durch eine Wärmebehandlung kann B_{c1} auf bis zu 213 mT ansteigen [34].

Wie bereits erwähnt besitzen Typ-II-Supraleiter zwei kritische magnetische Feldstärken B_{c1} und B_{c2}. Dies bedeutet, dass Materialien, die einen geringen B_{c1}-Wert besitzen, nicht als Bulkmaterial für Cavities geeignet sind. Ein Eindringen der Magnetfelder in das Material bei geringen Feldstärken und die daraus resultierenden Flussschläuche senken den Gütefaktor Q_0 stark ab [31]. Wie von Gurevich beschrieben [10–12], ist der SRF-Effekt auf die oberflächennahen Bereiche der Cavity begrenzt. Daher können Dünnschichten neuer Materialien wie NbTiN auf den Cavity-Oberflächen aufgebracht werden, um deren Vorteile für die Beschleunigungseigenschaften auszuschöpfen. Die für elektromagnetische Felder relevante Eindringtiefe wird durch die sogenannte London-Eindringtiefe λ_L beschrieben. Sie gibt die charakteristische Länge an, über die ein äußeres Magnetfeld im Supraleiter exponentiell abnimmt, da die Cooper-Paare im Material Ströme erzeugen, die das Feld abschirmen. In einer Tiefe von λ_L ist das Magnetfeld bereits auf $1/e$ seines Oberflächenwertes abgesunken. Ist die Schichtdicke d_S der supraleitenden Schicht deutlich kleiner als λ_L, sorgt das für einen Anstieg von B_{c1} nach der Gleichung

$$B_{c1} = \frac{2\Phi_0}{\pi d_S^2}\left(\log\left(\frac{d_S}{\zeta}\right) - 0.07\right). \tag{2.1.6}$$

Hier steht $\Phi_0 = h/(2e)$ für das Flussquantum, also die kleinste mögliche magnetische Flussmenge, die in einem Supraleiter in Form eines Vortex quantisiert auftreten kann. Die Kohärenzlänge ζ beschreibt die charakteristische Länge, über die die Cooper-Paar-Wellenfunktion räumlich kohärent bleibt und somit lokale Störungen der Supraleitung ausgeglichen werden können. Der Anstieg von B_{c1} führt somit zu einer Unterdrückung der Flussschläuche im Material, wodurch deutlich höhere Magnetfelder angelegt werden können, ohne dass die Supraleitung zusammenbricht. Allerdings können Defekte in der Schicht das Eindringen von Flussschläuchen begünstigen. Diese können sich anschließend in den darunterliegenden supraleitenden Schichten fortsetzen, bis das Bulk-Niob erreicht ist, was einen thermischen Kaskadeneffekt auslöst und letztlich zum vollständigen Zusammenbruch der Supraleitung führt. Um die Propagation der Flussschläuche zu verhindern, können Isolatorschichten zwischen den supraleitenden Schichten eingefügt werden. Dadurch entsteht ein Supraleiter-Isolator-Supraleiter-Mehrschichtsystem (SIS) [35]. Als geeignete Isolatorschichten kommen Materialien wie MgO, Al_2O_3 und AlN infrage [9, 35].

2.2 Feldemission aus metallischen Oberflächen

Als Feldemission (FE) oder kalte Emission wird das Austreten von Elektronen aus Oberflächen unter hohen elektrischen Feldern bezeichnet. Dieses Phänomen wurde erstmals 1897 von R. W. Wood beschrieben als er versuchte, eine neuartige Röntgenröhre zu entwickeln [36]. Dabei entdeckte er, dass im Ultrahochvakuum durch Anlegen einer Spannung an zwei Metallelektroden ein Lichtbogen entsteht, der beim Auftreffen auf der Anode intensive Röntgenstrahlung erzeugt. Erst im Jahr 1923 kam der erste Versuch zur theoretischen Beschreibung von FE durch W. Schottky auf [37]. Schottky verwendete einen klassischen Ansatz: Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes E und eine positive Spiegelladung an der Oberfläche, die durch ein Elektron in der Nähe der Oberfläche induziert wird, reduziert sich die Austrittsarbeit Φ der Elektronen. Die Austrittsarbeit bezeichnet die minimale Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Inneren des Materials in das Vakuum zu überführen. Ist das externe Feld stark genug, kommt es zur FE und es kann ein Strom gemessen werden. Experimentell konnte die vorhergesagte $I \sim \sqrt{E}$ Abhängigkeit jedoch nicht nachgewiesen werden [38–40]. 1928 formulierten dann R. H. Fowler und L. Nordheim eine neue theoretische Beschreibung der FE, die auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basiert [41].

2.2.1 Fowler-Nordheim-Theorie

Da die Energie der Elektronen in einem Metall oder Halbleiter geringer ist als die Austrittsarbeit Φ, sind sie durch die endlich hohe Potentialbarriere an der Metall-Vakuum-Grenzschicht im Material gebunden. Mithilfe positiver Spiegelladungen der Elektronen kann das Coulomb-Potential in Abhängigkeit des Abstands von der Oberfläche des Materials durch $-\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x}$ beschrieben werden. Wird nun ein externes elektrisches Feld E angelegt, wird diese Potentialbarriere $V(x)$ um den Faktor $-eEx$ verringert [42]. Durch Kombination beider Effekte ergibt sich

$$V(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} - eEx, (x > 0). \tag{2.2.1}$$

Hier ist e die Elementarladung des Elektrons, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante im Vakuum und x ist der Abstand senkrecht zur Oberfläche.
Ist die Absenkung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ groß genug, können Elektronen, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist, mit einer endlichen Amplitude durch die Potenzialbarriere tunneln.

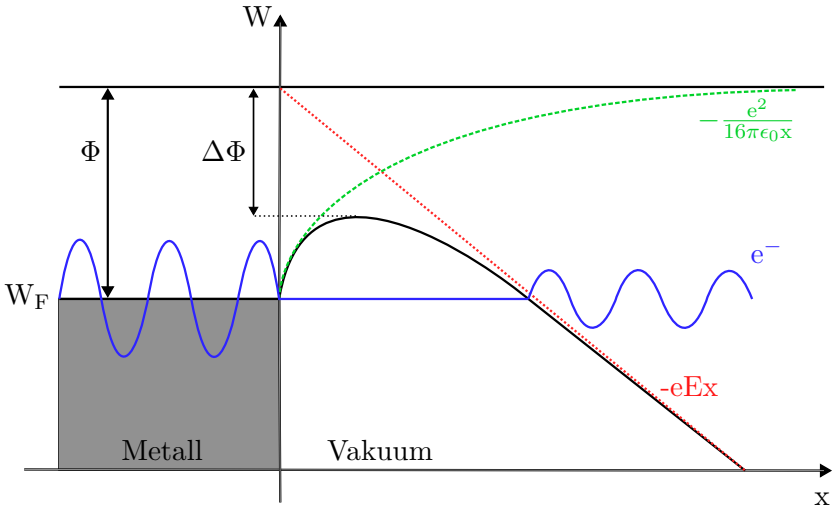

Abbildung 2.3: *Schematische Darstellung eines Elektrons, das durch eine abgesenkte Potentialbarriere $V(x)$ an der Metall-Vakuum-Grenzschicht tunnelt. Das extern angelegte elektrische Feld E reduziert die durch den Spiegelladungseffekt erzeugte Potentialbarriere, was zu einer geringeren Austrittsarbeit führt, die um den Wert $\Delta\Phi$ gesenkt ist.*

Die Anzahl der Elektronen pro Flächen- und Zeiteinheit $N(W)$, die die Energie W besitzen, lässt sich über

$$N(W) = \frac{4\pi m_e k_B T}{h^3} L\left(\frac{W-\mu}{k_B T}\right), \quad L(\beta) = \int_0^\infty \frac{dy}{e^{\beta+y}+1} \tag{2.2.2}$$

beschreiben [41, 42], wobei $\beta = (W-\mu)/(k_B T)$ die normierte Energie relativ zum chemischen Potential μ ist. Hierbei ist $y =$ eine dimensionslose, skalierte Ortskoordinate relativ zum klassischen Umkehrpunkt. Sie wird eingeführt, um die Schrödinger-Gleichung auf die Airy-Differentialgleichung abzubilden und besitzt keine direkte physikalische Bedeutung. Die Wahrscheinlichkeit $D(W)$, mit der ein Elektron durch die Potentialbarriere tunnelt, wird mittels der Wentzel–Kramers–Brillouin (WKB)-Approximation berechnet [43]. Nach der Approximation ergibt sich

$$D(W) = \frac{4\sqrt{W(dW-W)}}{dW} e^{-\frac{4\kappa(dW-W)^{3/2}}{3E}}, \tag{2.2.3}$$

wobei $\kappa = \sqrt{8\pi^2 m_e/h^2}$ gilt und dW einen Energiezuwachs bezeichnet. Daraus folgt für die Stromdichte der Feldemission

$$j = e\int_0^\infty N(W)D(W)dW. \tag{2.2.4}$$

Über die Jahre wurde die Fowler-Nordheim (FN)-Gleichung immer weiter korrigiert und angepasst. So bestimmte Nordheim später einen Korrekturterm für den FN-Exponenten mittels der Jeffreys-Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung [42]. In 1956 wurde eine *zero-temperature*-Version der FN-Gleichung vorgestellt [44], aus der sich die heutige Standardform der FN-Gleichung ableitet [45]:

$$j(E) = \frac{AE^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}} v(y)}{E}\right). \tag{2.2.5}$$

Hierbei ist $y = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}}\frac{\sqrt{E}}{\Phi}$ der Nordheim-Parameter und gibt die relative Absenkung der Potenzialbarriere an. Wenn gilt, dass j in $\frac{\mathrm{A}}{\mathrm{m}}$, E in $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und Φ in eV angeben werden, dann sind A=1.54·10^6 $\frac{\mathrm{AeV}}{\mathrm{MV}^2}$ und $B = 6830\,\frac{\mathrm{eV}^{\frac{3}{2}}\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ die sogenannten Fowler-Nordheim-Konstanten. Die Funktionen $t(y)$ und $v(y)$ sind Korrekturfaktoren, die die Spiegelladungseffekte berücksichtigen und in verschiedenen Tabellen zu finden sind [45, 46]. Die Funktion $t(y)$ kann durch

$$t(y) = v(y) - \frac{2}{3}y\frac{dv}{dy} \tag{2.2.6}$$

ausgedrückt werden. Für typische Feldstärken von bis zu 1000 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ weichen die Korrekturfunktionen $v(y)$ und $t(y)$ nur geringfügig von 1 ab und können näherungsweise vernachlässigt werden. Dies vereinfacht Gleichung 2.2.5 zu

$$j(E) = \frac{AE^2}{\Phi}\exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{E}\right). \tag{2.2.7}$$

2.2.2 Lokale Feldüberhöhung

Gleichung 2.2.7 wird zur Beschreibung von flachen und ebenen metallischen Oberflächen verwendet. In diesem Fall führt eine angelegte Spannung U mit einem Abstand der Metalloberfächen d zu einem homogenen elektrischen Feld $E = \frac{U}{d}$. Fowler und Nordheim berechneten, dass Felder $E > 1{\cdot}10^7\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{cm}}$ benötigt werden, bevor es zur FE kommt [41]. Allerdings wurde schon in den ersten wissenschaftlichen Arbeiten zur Feldemission von Elektronen beobachtet, dass FE schon bei deutlich geringeren Feldstärken auftritt [47]. Oberflächen sind selten ideal eben und besitzen immer eine gewisse Rauheit. Diese Rauheit, die mit der Ausbildung von Mikrospitzen verbunden ist, sorgen für eine lokale Überhöhung des elektrischen Feldes, da sich die Feldlinien an stark gekrümmten Oberflächen konzentrieren. Dadurch kann FE bereits bei deutlich geringeren Feldstärken eintreten. Dies wurde bereits von Schottky erkannt und er führte darauf hin einen geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β ein, der zu einer Überhöhung des elektrischen Feldes $\tilde{E} = \beta E$ führt [37]. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Elektronen bei der FE aus einer effektiven Emissionsfläche S stammen und sich somit der Strom I über $I = Sj(E)$ beschreiben lässt. Diese Anpassungen liefern dann die endgültige Form der Fowler-Nordheim-Gleichung

$$I(E) = \frac{AS(\beta E)^2}{\Phi}\exp\left(-\frac{B\Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta E}\right). \tag{2.2.8}$$

Die Anwendung verallgemeinerter Fowler-Nordheim-Theorien setzt die Kenntnis mehrerer zusätzlicher Korrekturgrößen voraus, deren experimentelle Bestimmung in realen Emissionssystemen mit komplexer Oberflächenmorphologie nicht eindeutig möglich ist [48]. Unter solchen Bedingungen ist die Verwendung der klassischen Fowler-Nordheim-Gleichung vorzuziehen, da sie eine konsistente und Beschreibung der Feldemission durch wenige Parameter erlaubt und die Vergleichbarkeit der experimentellen Ergebnisse sicherstellt.
Da sowohl der Feldüberhöhungsfaktor β als auch die effektive Emissionsfläche S Rückschlüsse auf die Oberfläche liefern, kann es hilfreich sein, diese zu bestimmen. Hierzu kann die Fowler-Nordheim-Gleichung in Gleichung 2.2.8 in eine linearisierte Form umgestellt werden:

$$\log\left(\frac{I}{E^2}\right) = -B\cdot\frac{\phi^{3/2}}{\beta\cdot E} + \log\left(A\cdot S\cdot\frac{\beta^2}{\phi}\right). \tag{2.2.9}$$

Durch Fitten mit einer linearen Funktion lassen sich für die FE wichtigen Parameter S, β und Φ aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt bestimmen.
Die Mikrostrukturen können eine Vielzahl an Geometrien besitzen, die alle einen anderen geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β besitzen. Eine solche Struktur, z.B. in Form eines Zylinders oder Kegelstumpfes, kann allgemein, wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt, über den Krümmungsradius r, die Höhe h und Öffnungswinkel θ charakterisiert werden. Der geometrische Feldüberhöhungsfaktor β lässt sich bei kegelförmigen Spitzen somit über

$$\beta = \frac{h}{r} + 3\cos(\theta) \tag{2.2.10}$$

berechnen [49]. Bei Strukturen, bei denen $h \gg r$ gilt, kann Gleichung 2.2.10 weiter zu

$$\beta \approx \frac{h}{r} \tag{2.2.11}$$

vereinfacht werden. Befindet sich eine weitere kleinere Mikrostruktur mit einem Feldüberhöhungsfaktor β_2 auf einer Mikrostruktur mit einem Feldüberhöhungsfaktor β_1, so kann der gesamte geometrische Feldüberhöhungsfaktor durch $\beta \approx \beta_1 \cdot \beta_2$ genähert werden.

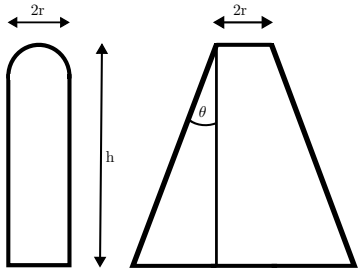

Abbildung 2.4: *Schematische Darstellung der Spitzengeometrien. Eine Zylinderspitze (links) und eine Kegelstumpfspitze (rechts) mit einem Radius r, einer Höhe h und dem Öffnungswinkel θ.*

Im weiteren Verlauf bezieht sich β nur noch auf den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor der Kathode. Da für die Anode typischerweise Spitzen aus Wolfram verwendet werden, die, je nach Geometrie, das Feld lokal überhöhen können, wird analog zu β der geometrische Feldüberhöhungsfaktor für die Anode α bezeichnet. Wird allerdings als Anode ein Kegelstumpf mit einer ebenen Fläche mit einem endlichen Durchmesser verwendet, liefert dies ein näherungsweise homogenes elektrisches Feld unterhalb des Kegelstumpfes. Abbildung 2.5 zeigt eine Simulation des elektrischen Feldes zwischen Kegelstumpf und Probe mit dem Programm *COMSOL Multiphysics* [50]. Da in dieser Simulation die Feldüberhöhungseffekte der Spitze betrachtet werden sollen, wird die Probe als ideal flach angenommen. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt dabei 15 µm und das angelegte Potential der Spitze beträgt 3000 V. Dadurch liegt an der Probenoberfläche ein makroskopisches elektrisches Feld von 200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ an. An den Rändern des Kegelstumpfes kommt es zu einer leichten Überhöhung des E-Feldes auf ca. 300 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Allerdings zeigt die Simulation, dass unterhalb des Kegelstumpfes das makroskopische elektrische Feld näherungsweise homogen verteilt ist und es zu keiner Feldüberhöhung kommt. Das bedeutet, dass für den Fall, dass eine Kegelstumpfspitze als Anode verwendet wird, α vernachlässigt werden kann. Besitzt die Oberfläche des Kegelstumpfes allerdings eine Rauheit oder befinden sich dort chemische Rückstände, kann dies wiederum eine Überhöhung des Feldes mit sich führen. Dies wird in Abschnitt 3.3.1 weiter diskutiert.

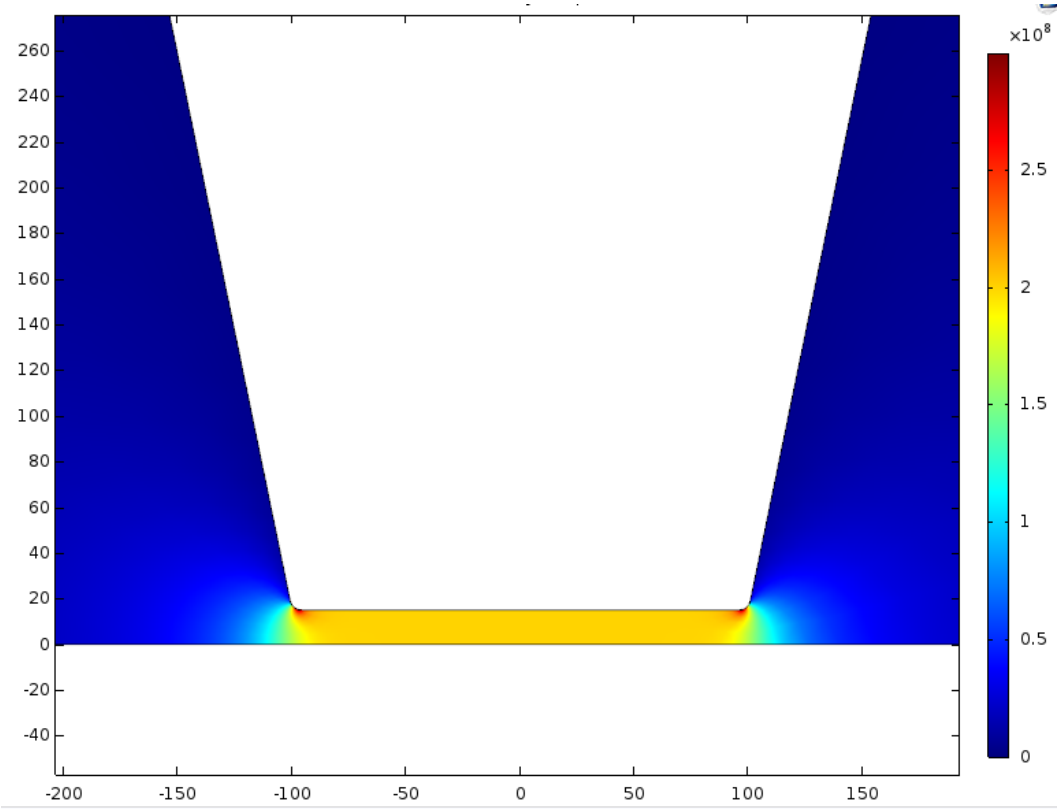

Abbildung 2.5: *Simulation des elektrischen Feldes zwischen einer Kegelstumpfspitze mit einem Durchmesser von d=200 µm und einer idealen flachen Probe bei einer angelegten Spannung von 3000 V. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt d=15 µm.*

2.2.3 Einfluss von Oberkontamination auf die FE

Kontaminationen auf Oberflächen in Form von Adatomen oder Oxiden haben einen großen Einfluss auf die FE. Sie können die metallische Oberfläche von dem elektrischen Feld abschirmen und verschieben so das Einsetzen der FE zu größeren elektrischen Feldstärken oder bewirken eine lokale Feldüberhöhung, sodass FE bei niedrigeren Feldstärken auftritt [51].
Die Metalloberfläche ist dauerhaft Gaspartikeln in der Luft ausgesetzt. Treffen Gaspartikel auf die Metalloberfläche, hängt die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von ihrer kinetischen Energie ab. Teilchen mit zu geringer Energie können die chemische Adsorptionsbarriere W_{ad} nicht überwinden und adsorbieren nur selten, während Teilchen mit zu hoher Energie oft reflektiert werden. Die Adsorptionswahrscheinlichkeit ist daher optimal für Teilchen, deren kinetische Energie in einem mittleren Bereich um W_{ad} liegt. Das Verhältnis von adsorbierten zu auftreffenden Atomen wird als *Sticking*-Koeffizient S_{ad} bezeichnet. Die Adsorptionsrate R_{ad} der Gasmoleküle kann mit

$$R_{ad} = S_{ad} \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \tag{2.2.12}$$

beschrieben werden und liegt der Kinetik der Adsorption erster Ordnung unter Verwendung der Hertz–Knudsen-Gleichung zugrunde [52]. Hier ist m ist die Masse des Atoms oder des Moleküls und p bezeichnet den Druck. Befindet sich die Oberfläche an der Luft treffen, unter der vereinfachten Annahme einer Stickstoffatmosphäre, bei Raumtemperatur ungefähr $3{\cdot}10^{23}$ Stickstoffmoleküle pro Sekunde auf eine Fläche von einem cm^2 auf. Eine typische metallische

Oberfläche hat ungefähr 10^{16} Atome pro cm^2. Das bedeutet, dass jedes Oberflächenatom pro Sekunde $3{\cdot}10^7$ mal getroffen wird. Unter der Annahme, dass jedes Molekül zum Adatom wird (S_{ad}=1), bedeutet das, dass alle $3 \cdot 10^{-8}$ s eine Monolage entsteht. Dies führt sehr schnell zu einer isolierenden Schicht an Adatomen. Um dies zu vermeiden, werden Feldemissionexperimente unter Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt [13]. Bei einem Druck von $1{\cdot}10^{-9}$ mbar reduziert sich die Wachstumsgeschwindigkeit auf etwa eine Monolage alle 10 Stunden. Darüber hinaus bildet sich unter normalen Umgebungsbedingungen eine passivierende Oxidschicht auf den Oberflächen von vielen Metallen aus [53–55] oder es können sich Partikel auf der Oberfläche befinden, die die FE beeinflussen. Native Metalloxide sind typischerweise wenige Nanometer dick. So bildet zum Beispiel Niob eine natürliche Nb_2O_5-Schicht mit einer Dicke zwischen 2 nm und 6 nm [56]. Die Effekte von Oxiden und Partikeln auf Oberflächen können anhand des Metall-Isolator-Vakuum Modells und des Metall-Isolator-Metall Modell beschrieben werden.

2.2.3.1 Metall-Isolator-Vakuum-Modell

Das sogenannte Metall-Isolator-Vakuum-Modell (MIV) [57, 58] kann zur Beschreibung des FE-Verhaltens von Metallen verwendet werden, die von einer Isolatorschicht, oder konkreter einer Oxidschicht, mit einer Dicke d_I bedeckt sind. Es basiert auf der Theorie von heißen Elektronen von Latham [59]. Die Grenzschicht zwischen Metall und Isolator formt einen Sperrkontakt, wenn die Austrittsarbeit des Metalls Φ_M größer ist als die Austrittsarbeit des Isolators Φ_I ist. Andernfalls können die Elektronen fast ungehindert in den Isolator fließen. Dies würde dazu führen, dass bei kleinen Feldstärken der Isolator elektrisch geladen wird und somit das Metall vom angelegtem Feld abgeschirmt wird. Wenn kein externes elektrisches Feld angelegt ist, weist das Banddiagramm, wie im oberen linken Abschnitt von Abbildung 2.6 zu sehen, ein hohes internes Feld an der Metall Isolator Grenzschicht auf. Über die ganze Isolatordicke existiert eine Verarmungszone.

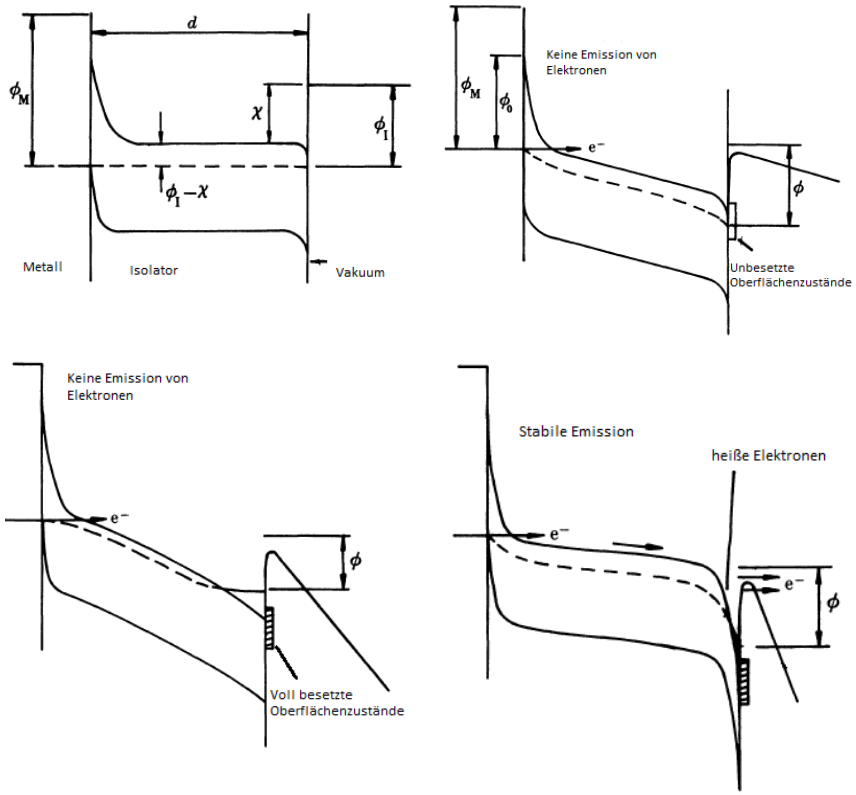

Abbildung 2.6: *Die Banddiagramme einer MIV-Struktur ohne externes elektrisches Feld (oben links), beim Anlegen eines geringen externen Feldes, bei dem Elektronen vom Metall in den Isolator tunneln können (oben rechts), bei einer deutlichen Erhöhung des externen Feldes, sodass alle Elektronenzustände besetzt sind (unten links) und bei der Bildung und Emission von heißen Elektronen ins Vakuum (unten rechts) [57].*

Wird nun ein hinreichend großes elektrisches Feld angelegt, kann dieses die Isolatorschicht durchdringen und es kommt zu einer Absenkung des Potentials, wie es im oberen rechten Abschnitt von Abbildung 2.6 zu sehen ist. Aufgrund der geringeren Elektronendichte innerhalb der Verarmungszone kommt es hier zum Großteil des Potential-Abfalls. Wenn das externe Feld langsam weiter erhöht wird, können Elektronen vom Metall in das Leitungsband des Isolators tunneln und füllen dort unbesetzte Zustände. Die sich dort bildende Raumladungszone schirmt das Metall vom externen elektrischen Feld immer weiter ab und sorgt dafür, dass der Prozess des Tunnelns stoppt. Erst ein weiteres Erhöhen des elektrischen Feldes führt zu einer weiteren Reduktion der Potenzialbarriere und Elektronen können wieder vom Metall in den Isolator tunneln und füllen noch unbesetzte Zustände an der Isolator-Vakuum-Grenzschicht, gemäß des unteren linken Abschnitts in Abbildung 2.6. Bei einer weiteren Erhöhung des externen Feldes tunneln immer mehr Elektronen in das Leitungsband des Isolators, die durch Abwesenheit von unbesetzten Zuständen stärker beschleunigt werden. Wie auch im unteren rechten Abschnitt von Abbildung 2.6 zu sehen ist, erhöht diese Flut an heißen Elektronen, also Elektronen mit erhöhter Energie im Vergleich zur thermischen Gleichgewichtsverteilung, die effektive Temperatur T_e an der Isolator-Vakuum-Grenzschicht und senkt somit die Potenzialbarriere weiter bis es zur thermischen Emission von Elektronen kommt. Aufgrund dessen werden verschiedene Phänomene verstärkt, die den Emissionsstrom erhöhen. Durch die heißen Elektronen sinkt die Potenzialbarriere, was dazu führt, dass Elektronen innerhalb des Isolators mit einem erhöhten Emissionsstrom emittiert werden und somit das externe elektrische

Feld tiefer in den Isolator eindringen kann. Die Potentialbarriere am Metall-Isolator-Übergang wird weiter reduziert, sodass der Tunnelstrom größer wird. Mehr heiße Elektronen gelangen an die Isolator-Vakuum-Grenzschicht und erhöhen T_e weiter. Ab einer gewissen effektiven Temperatur bilden sich dann Leitungskanäle im Isolator, die unter UHV-Bedingungen auch bei abgeschalteten externen Feld stabil sind. Dieser Effekt wird als Aktivierung der Oberfläche bezeichnet. Sobald eine Oberfläche aktiviert ist, tritt FE bei geringeren Feldstärken auf als die, die benötigt wurde, um die Oberfläche zu aktivieren.

2.2.3.2 Metall-Isolator-Metall-Modell

Neben verschiedenen MIV-Strukturen können sich auch leitfähige (metallische) Partikel auf der Oberfläche befinden, die einen Einfluss auf die FE haben. Dies wird durch das Metall-Isolator-Metall-Modell (MIM) beschrieben [58]. Bei Messungen an Kupfer- und Niobelektroden fiel auf, dass durch Kohlenstoffpartikel auf der Oberfläche Feldemission schon bei geringen Feldern E<10 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auftritt [60]. MIM-Strukturen weisen dieselben FE-Eigenschaften auf wie MIV-Strukturen. Allerdings wirkt das metallische Partikel auf der MI-Oberfläche zusätzlich wie eine Antenne. Abbildung 2.7 zeigt schematisch eine solche MIM-Struktur mit einem Partikel der Höhe h_p.

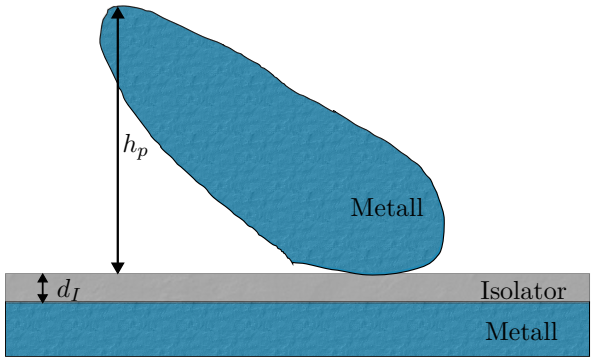

Abbildung 2.7: *Schematische Darstellung einer MIM-Struktur. Die Isolatorschicht hat eine Schichtdicke d_I und das metallische Partikel eine Höhe h_p.*

Liegt ein externes elektrisches Feld an, richtet sich das Partikel entlang der Feldlinien aus und erzeugt so ein verstärktes elektrisches Feld am Kontaktpunkt mit dem Isolator. Bei einer Aktivierung bildet sich nun ein Leitungskanal von der metallischen Probe, durch den Isolator, zum metallischen Partikel hin. Heiße Elektronen, die nun über den Leitungskanal in das Partikel gelangen können, streuen beim Durchqueren der Isolatorschicht kohärent, sodass sie ihre kinetische Energie behalten und über das Partikel ins Vakuum emittiert werden können [61, 62]. Durch den Sperrkontakt am Isolator wird das Partikel in einem Schwebezustand gehalten und nimmt ein Potential V_p an, welches in etwa der Äquipotentiallinie am höchsten Punkt des Metallpartikels entspricht. Durch den eben erwähnten Antenneneffekt, wird dieses Potential nun direkt an die Partikel-Isolator-Grenzschicht weitergegeben und bewirkt dort eine lokale Feldüberhöhung [58]

$$\beta_p = \frac{h_p}{d_I}. \tag{2.2.13}$$

2.3 Analyse der Oberflächentopographie

Die Analyse der Oberflächentopographie kann bedeutsame Rückschlüsse auf die Effektivität eines Materials in dessen Anwendungsgebiet liefern. So ist es zum Beispiel wichtig, dass die Oberflächen von Cavities eine geringe Rauheit aufweisen, da es an Mikrospitzen, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, zu Feldüberhöhung kommen kann, die im schlimmsten Fall bei zu hohen elektrischen Feldern zu einer Zerstörung der Cavity führen kann. In diesem Kapitel werden verschiedene Arten von Oberflächenrauheiten erläutert. Da für diese Arbeit die Oberflächenrauheiten sowohl mit einem optischen Profilometer als auch mit einem Rasterkraftmikroskop gemessen werden, werden die Funktionsweisen ebenfalls erklärt.

2.3.1 Oberflächentextur

Die Oberflächentextur setzt sich im Allgemeinen aus der Rauheit, der Welligkeit, der Haupttexturrichtung und Defekten zusammen [63, S. 2]. Rauheit beschreibt kurzwellige Abweichungen bestehend aus lokalen Maxima und Minima mit unterschiedlichen Amplituden und Abständen. Die Welligkeit stellt die langwellige Variation der Oberflächenprofilhöhe dar, die von idealer Form oder Referenzfläche abweicht, z.B. verursacht durch Wärmebehandlungen. Unter der Haupttexturrichtung versteht man die Richtung, in der die Oberflächenrauheit durch den Fertigungsprozess vorherrschend orientiert ist. Dies können zum Beispiel Schleifriefen sein. Defekte sind Fehlstellen in der Oberfläche, wie zum Beispiel Löcher, Partikel oder Fremdeinschlüsse. Abbildung 2.8 zeigt schematisch Rauheit, Welligkeit und Haupttexturrichtung, wobei Defekte in dieser Darstellung nicht berücksichtigt sind.

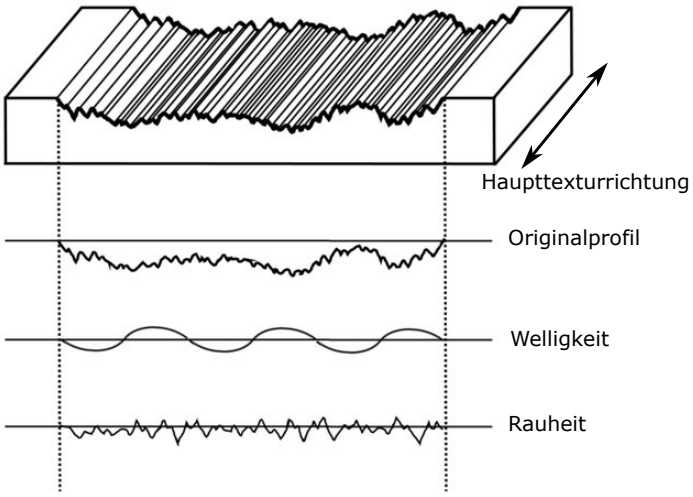

Abbildung 2.8: *Schematische Darstellung der Oberflächentextur. Eingezeichnet ist die Rauheit, die Welligkeit und die Haupttexturrichtung. Nach [64].*

Die Oberflächenrauheit kann über die Rauheitsparameter R_a, R_q und R_z quantifiziert werden. Da die Rauheit meistens als Variation der Oberflächenhöhe im Bezug auf einer Referenzebene ist, wird diese entlang eines Linienprofils gemessen. Im Falle einer 2D-Oberflächenkarte können entlang mehrerer paralleler Linienprofile die Rauheitsparameter bestimmt werden. Rauheit wird meistens nach dem ISO-Standard mit der Center-Line-Average (CLA) oder der Root-Mean-Square (RMS) Methode bestimmt.
Die CLA-Methode [63, S. 8-9] ist definiert als die arithmetische mittlere Abweichung der

Oberflächenhöhe von der Mittellinie des Profils. Die Mittellinie wird so gesetzt, dass die Flächen über und unter der Linie gleich sind. Die durchschnittliche Rauheit R_a kann über die Gleichung

$$R_a = \frac{1}{s} \int_0^s |Z(x)| dx \tag{2.3.1}$$

berechnet werden. Hierbei ist s die gemessene Länge des Profils und $Z(x)$, die Oberflächenhöhe über der Mittellinie an der Position x. Allerdings hat die Angabe der durchschnittlichen Rauheit einen großen Nachteil: Es kann nicht zwischen einem Profil, das aus Spitzen besteht und einem nur leicht welligem Profil unterschieden werden. Dadurch können sehr viele unterschiedliche Profile den gleichen Wert R_a besitzen.
Die RMS-Methode [63, S. 10] liefert die Standardabweichung der Oberflächenhöhenverteilung. Dieser Parameter R_q ist sensitiver auf große Abweichungen von der Mittellinie als R_a und kann über die Gleichung

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{s} \int_0^s Z(x)^2 dx} \tag{2.3.2}$$

berechnet werden. Hierbei ist zu beachten, dass für die RMS-Methode die Mittellinie so definiert ist, dass die Summe der Abweichungsquadrate der Profilhöhe gleich Null ist.
Eine weitere Methode zur Angabe der Rauheit ist die sogenannte mittlere Rautiefe R_z [65]. Sie ist definiert als der durchschnittliche Höhenunterschied der n=5 höchsten Spitzen und der niedrigsten Täler entlang eines Linienprofils. Dies kann über die Gleichung

$$R_z = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^{n} p_i - \sum_{i=1}^{n} v_i \right) \tag{2.3.3}$$

berechnet werden. Hierbei ist n die Anzahl an Spitzen und Tälern entlang einer Länge, p_i ist die Höhe der Spitze und v_i die Tiefe des Tals von der Mittellinie. Die mittlere Rautiefe ist durch ihre Definition besonders sensitiv auf hohe Spitzen oder tiefe Täler, die in R_a untergehen können. Da Feldemission durch Mikrospitzen lokal verstärkt werden kann, ist R_z besonders hilfreich bei der Beurteilung der Oberfläche bezüglich Feldemission.

2.3.2 Autokorrelationsfunktion und Leistungsdichtespektrumsfunktion

Die Autokorrelationsfunktion (ACF) liefert Informationen über die Verteilung der Berge und Täler auf der Oberfläche [63, S. 16]. Sie beschreibt wie stark Höhenwerte einer Oberfläche miteinander korrelieren, wenn ein bestimmter Abstand δx auf der Oberfläche betrachtet wird. Befinden sich zwei Punkte nah beieinander, sind ihre Höhen oft ähnlich zueinander und somit stark korreliert. Mit wachsendem Abstand nimmt diese Korrelation ab bis die Höhenwerte unabhängig voneinander sind. Die ACF $\rho(\delta x)$ eines Höhenprofils $Z(x)$ ist definiert als

$$\rho(\delta x) = \frac{1}{L} \int_0^L Z(x) Z(x + \delta x) dx. \tag{2.3.4}$$

L ist hier die Länge des betrachteten Höhenprofils. Für viele realen Oberflächen ergibt die ACF ungefähr eine exponentiell abfallende Funktion und die Form liefert Informationen über die horizontale Verteilung der Rauheiten.
Aufbauend auf der ACF kann die Leistungsdichtespektrumsfunktion (PSDF) $P(f_O)$ erstellt werden [63, S. 17]. Sie beschreibt die Verteilung der Rauheitsanteile einer Oberfläche über die verschiedenen räumlichen Frequenzen f_O und macht damit sichtbar, welche Strukturgrößen

die Oberflächentopographie dominieren. Die PSDF lässt sich aus der Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion (ACF) bestimmen und ergibt sich zu

$$P(f_O) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \rho(\delta x) \cos(f_O \delta x)\, d\delta x. \tag{2.3.5}$$

2.3.3 Funktionsweise eines optischen Profilometer

Die Oberflächentopographie von Materialien kann auf vielfältige Weise untersucht werden. Grundsätzlich wird dabei zwischen kontaktlosen Methoden und Verfahren mit direktem Probenkontakt unterschieden. Das optische Profilometer (OP) zählt zu den kontaktlosen Messverfahren und liegt in verschiedenen Ausführungen vor. In diesem Kapitel wird ausschließlich das Profilometer beschrieben, das die Topographie der Probe mithilfe chromatischer Aberration erfasst [66]. Der allgemeine Aufbau eines solchen Profilometers ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

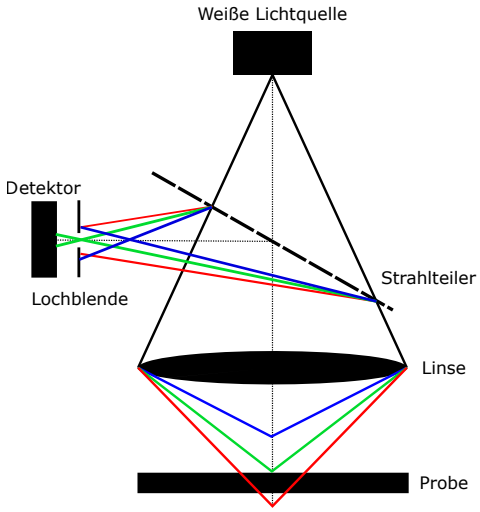

Abbildung 2.9: *Schematische Darstellung eines optischen Profilometers, welches über die chromatische Aberration die Topographie misst. Nach [67].*

Eine Lichtquelle emittiert weißes Licht, das durch eine Linse auf die Probe fokussiert wird. Die an der Probenoberfläche reflektierten Lichtstrahlen werden anschließend über einen Strahlteiler und eine vorgeschaltete Lochblende auf einen Detektor geleitet. Da der Brennpunkt der Linse von der Wellenlänge abhängt, trifft nur diejenige Wellenlänge auf den Detektor, die genau im Brennpunkt auf die Probenoberfläche trifft. Alle anderen Wellenlängen werden durch die Lochblende herausgefiltert. In Kombination mit einem XY-Tisch kann so eine Oberfläche abgerastert werden und aus den Höheninformationen eine Topographiekarte der Probenoberfläche erstellt werden. Die vertikale Auflösung ist abhängig von der Linse und kann bis zu wenigen Nanometern betragen [66].

2.3.4 Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Das Rasterkraftmikroskop (engl.: *atomic force microscope*, AFM) [68] ist ein Messverfahren, das mithilfe einer feinen Messspitze an einem Cantilever die Oberflächentopographie im direkten Kontakt oder in geringem Abstand zur Probe erfassen kann. Der Aufbau eines AFMs ist in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt. Eine Messspitze ist an einem Cantilever befestigt, der als Feder wirkt. Typische Federkonstanten liegen zwischen 0.001 und 100 $\frac{N}{m}$. Die Kräfte zwischen Messspitze und Probe liegen je nach Messmodus typischerweise im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-6} N. Die Auslenkung des Cantilevers wird mit einem Laserstrahl detektiert, der von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und auf eine Zwei- bzw. Vier-Segment-Diode gelenkt wird. Auf diese Weise können selbst Auslenkungen des Cantilevers im Sub-Ångström-Bereich aufgelöst werden.

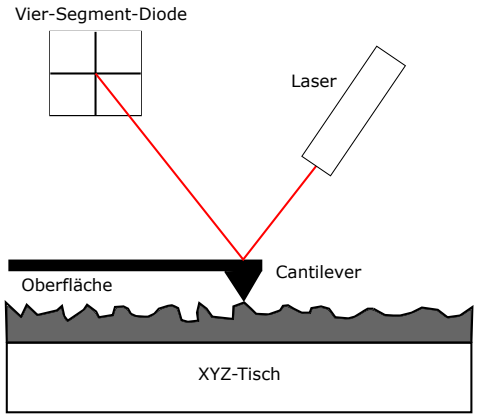

Abbildung 2.10: *Schematische Darstellung eines AFMs.*

Im kontaktlosen Messmodus befindet sich die Messspitze zwischen 10 und 100 nm über der Oberfläche. Dabei werden langreichweitige Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-, elektrostatische, magnetische oder kapillarische Kräfte detektiert, die zu einer Änderung der Schwingungseigenschaften des Cantilevers (z.B. Resonanzfrequenz, Amplitude oder Phase) führen. Auf diese Weise können neben der Topographie auch Informationen über Ladungsverteilungen, magnetische Domänenstrukturen oder Flüssigkeitsfilme auf der Oberfläche gewonnen werden.
Im Kontakt-Messmodus wird die Messspitze auf die Oberfläche gesetzt und entlanggeführt. Abhängig von der Regelstrategie wird zwischen den Modi *konstante Kraft* und *konstante Höhe* unterschieden. Im Modus *konstante Kraft* passt ein Feedback-System die vertikale Position des Cantilevers kontinuierlich an, sodass die auf die Spitze wirkende Kraft konstant bleibt. Über das Hooksche Gesetz kann bei bekannter Federkonstante c_B über

$$F = c_B z \tag{2.3.6}$$

die Kraft F berechnet werden. Die aufgezeichnete Z-Bewegung liefert das Höhenprofil der Oberfläche. Im Modus *konstante Höhe* bleibt die vertikale Position des Cantilevers fix und die Auslenkung des Cantilevers wird direkt aufgezeichnet. Dadurch lassen sich sehr schnelle Scans durchführen. Allerdings steigt ebenfalls das Risiko, dass Spitze und Probe bei größeren Höhenunterschieden beschädigt werden. Dieser Modus eignet sich daher besonders für sehr glatte Oberflächen. Abbildung 2.11 zeigt schematisch die beiden Messmodi *konstante Höhe* und *konstante Kraft*.

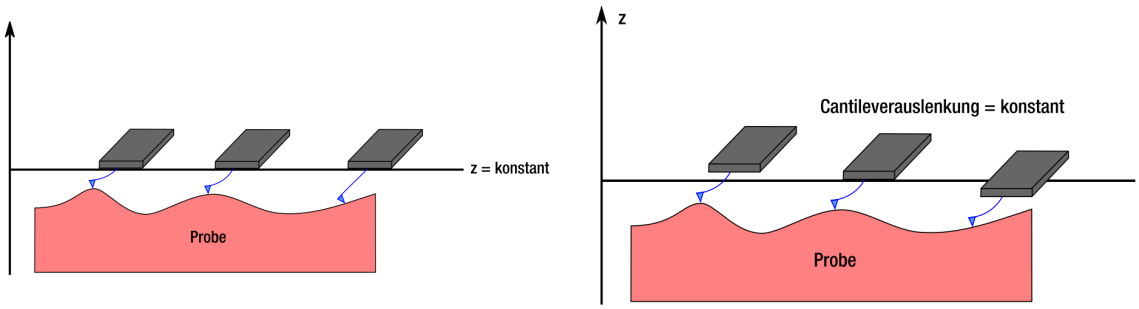

Abbildung 2.11: *Schematische Darstellung der beiden Messmodi konstante Höhe (links) und konstante Kraft (rechts) [69, S. 88].*

Das Auflösungsvermögen des AFMs hängt stark von dem gewählten Spitzenradius und dem Öffnungswinkel der Messspitze ab. Es können nur Strukturen aufgelöst werden, deren Radius oder Abstand größer als der gewählte Spitzenradius ist. Der Hersteller des verwendeten AFMs Thorlabs gibt für seine BudgetSensors Cantilever einen Spitzenradius zwischen 7-10 nm und einen Öffnungswinkel von 10-25 ° an. Dies führt zu einer Verbreiterung der gemessenen Objekte um ungefähr 14-20 nm [69, S. 93ff].

2.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit einem Kristallgitter

Röntgenstrahlen besitzen Wellenlängen im Bereich von etwa 10^{-11} m bis 10^{-8} m und liegen damit in der Größenordnung der Gitterabstände in kristallinen Materialien. Trifft Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter, so kommt es bei kristallinen Proben aufgrund der Wechselwirkung mit den periodisch angeordneten Atomen zu Beugungsphänomenen. Dieses Prinzip bildet die Grundlage der Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffraction*, XRD), die eine zerstörungsfreie Analyse der Kristallstruktur ermöglicht. XRD zählt daher zu den wichtigsten Methoden zur strukturellen Charakterisierung von Festkörpern und Pulvern, sofern eine geordnete Kristallstruktur vorhanden ist.

2.4.1 Streuvermögen von Röntgenstrahlen

Mithilfe des Atomformfaktors f_a [70, S. 70ff] kann beschrieben werden, wie groß die Amplitude einer Welle ist, die an einer einzelnen Atomhülle gestreut wird. Ausschlaggebend ist hierfür die Elektronendichte des Atoms. Der Atomformfaktor kann durch

$$f_a(\vec{r}^*) = \int d^3\vec{r}\rho_a(\vec{r})e^{2\pi i(\vec{r}^*\vec{r})} \tag{2.4.1}$$

beschrieben werden. Hier steht $\rho_a(\vec{r})$ für die Elektronendichtefunktion, $\vec{r}$ für den Ortsvektor und $\vec{r}^*$ für den reziproken Gittervektor. Der Atomformfaktor beschreibt nur die Streuung an einzelnen Atomen. Ein Kristallgitter besteht jedoch aus mehreren Atomen, deren Anordnung auf sogenannte Elementarzellen reduziert werden kann. Diese ist die kleinste sich wiederholende Einheit in einem Kristallgitter. Da die Atome in der Elementarzelle auf verschiedenen Positionen sitzen können, ist die Elektronendichte anders verteilt als bei einem einzelnen Atom. Diese Elektronendichteverteilung $\rho_M(\vec{r})$ für n Atomen in einer Elementarzelle lässt sich durch

$$\rho_M(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) \tag{2.4.2}$$

beschreiben [70, S. 72]. Der Vektor $\vec{r}_j$ ist der Ortsvektor des j-ten Atoms. Wird nun $\rho_M(\vec{r})$ in Gleichung 2.4.1 eingesetzt, kann die Amplitude einer gestreuten Welle an einer Elemanterzelle durch

$$F(\vec{r}^*) = \int_V d^3\vec{r} \sum_{j=1}^{n} \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) e^{2\pi i(\vec{r}^*\vec{r})} \tag{2.4.3}$$

beschrieben werden. Mithilfe der Substitution $\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{r}_j$ kann der Atomformfaktor $f_j(\vec{r}^*)$ für die Atome in einem Kristallgitter eingeführt werden und die Gleichung lässt sich vereinfachen zu:

$$F(\vec{r}^*) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\vec{r}^*) e^{2\pi i(\vec{r}^*\vec{r}_j)}. \tag{2.4.4}$$

Weiterhin gilt für das Skalarprodukt $\vec{r}^*\vec{r}_j = hx + ky + lz$, womit Gleichung 2.4.4 in die allgemeine Form des Strukturfaktors $F(hkl)$ umgeschrieben werden kann:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\vec{r}^*) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}. \tag{2.4.5}$$

Hier steht h, k, l für die Millerschen Indizes, die die Ausrichtung der Netzebene im Raum beschreiben [70, S. 47ff].

Mithilfe des Strukturfaktors kann das Phänomen der Auslöschungsregeln [70, S. 81ff] erklärt werden. Systematische Auslöschungen treten in Kristallgittern auf, deren Elementarzelle mehr als ein streuendes Zentrum enthält. Sie lassen sich mithilfe des Strukturfaktors erklären, der für bestimmte (hkl)-Kombinationen verschwindet. Dies liegt daran, dass für diese (hkl)-Kombinationen der Strukturfaktor $F(hkl) = 0$ ist und dieser proportional zur Streuamplitude ist. Die Auslöschungsregeln werden exemplarisch für ein flächenzentriertes (fcc) Gitter berechnet. In der fcc-Elementarzelle befinden sich vier gleiche Atome mit einem Atomformfaktor $f_1 = f_2 = f_3 = f_4$ an den Positionen (0,0,0), $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$. Die Atompositionen können nun in Gleichung 2.4.5 eingesetzt werden und es folgt

$$F(hkl) = f_1(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}). \tag{2.4.6}$$

Daraus folgt dann die Auslöschungsregel für ein fcc-Gitter:

$$F(hkl) = \begin{cases} 4f_1 & \text{für } h, k, l \text{ alle gerade oder alle ungerade,} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \tag{2.4.7}$$

2.4.2 Die Bragg-Bedingung

Durch sogenannte Netzebenen kann die Kristallstruktur beschrieben werden. Sie sind regelmäßige, parallele Ebenen von Atomen, die in einem Abstand d_{hkl}, dem Netzebenenabstand, zueinander stehen. Abbildung 2.12 zeigt beispielhaft einige Ausrichtungen von Netzebenen in einem kubisch-primitiven 2D-Kristallgitter.

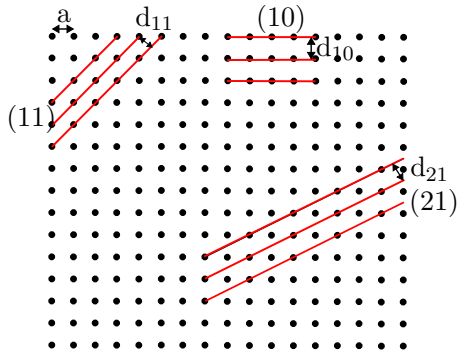

Abbildung 2.12: *Schematische Darstellung der Millerschen Indizes auf einem kubischen 2D-Kristallgitter mit einer Gitterkonstante a. Die Netzebenenabstände d_{hk} sind für die verschiedenen Netzebenen eingezeichnet. Die Miller-Indizes ergeben sich aus den Kehrwerten der Achsenabschnitte der jeweiligen Netzebene [70, S. 47f].*

Der Netzebenenabstand eines orthorhombischen Kristallsystems lässt sich durch

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{(\frac{h}{a})^2 + (\frac{k}{b})^2 + (\frac{l}{c})^2}} \tag{2.4.8}$$

berechnen [70, S. 49]. Hierbei sind a,b und c die Gitterkonstanten der Struktur. Bei einem kubischen Kristallgitter gilt $a = b = c$ und somit lässt sich Gleichung 2.4.8 zu

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{2.4.9}$$

vereinfachen. Treffen zwei parallele und kohärente Wellen mit einem Einfallswinkel Θ auf ein Kristallgitter, so werden sie an benachbarten Netzebenen reflektiert. Aufgrund des Abstands der Netzebenen d_{hkl} entsteht zwischen den reflektierten Wellen ein Gangunterschied δ, der unabhängig von der konkreten Position der Atome innerhalb der jeweiligen Netzebene ist. Dieser Gangunterschied entspricht im Fall von konstruktiver Interferenz einem ganzzahliges Vielfachen der Wellenlänge λ:

$$\delta = n\lambda. \tag{2.4.10}$$

Der Gangunterschied zwischen zwei an benachbarten Netzebenen reflektierten Strahlen ergibt sich aus der zusätzlichen Weglänge und lässt sich durch

$$\delta = 2d_{hkl}\sin(\Theta) \tag{2.4.11}$$

ausdrücken. Gleichsetzen von Gleichung 2.4.10 und 2.4.11 ergibt die Bragg-Bedingung, die unter konstruktiver Interferenz von gebeugten Wellen an einem dreidimensionalen Gitter auftritt [70, S. 89ff]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\Theta). \tag{2.4.12}$$

Abbildung 2.13 zeigt schematisch die Bragg-Bedingung an einem Kristallgitter.

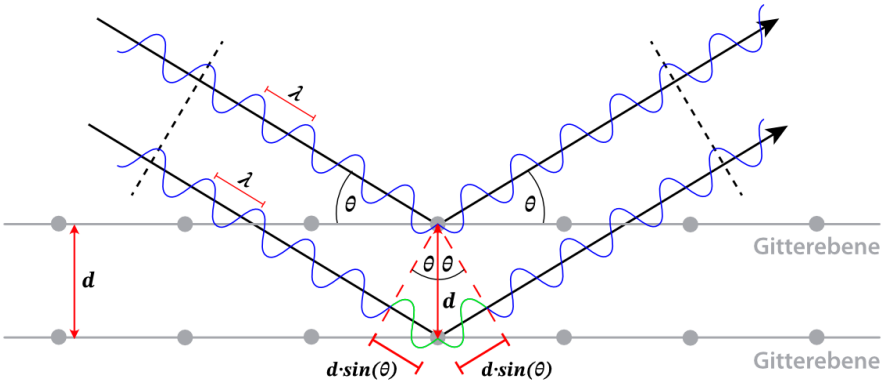

Abbildung 2.13: *Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung. Zwei kohärente, parallel einfallende Wellen treffen unter dem Winkel Θ auf ein Gitter mit Netzebenenabstand d und interferieren konstruktiv. Die Darstellung ist idealisiert, da die Bragg-Bedingung unabhängig von der konkreten Anordnung der Atome innerhalb der Netzebenen oder ihrer relativen Verschiebung zueinander gilt. Nach [71].*

Wird nun in einem bestimmten Winkelbereich gemessen, kann die Intensität in Abhängigkeit des Beugungswinkels 2Θ in einem Diffraktogramm dargestellt werden. Bei jedem Winkel, bei dem die Bragg-Bedingung erfüllt ist, ist ein sogenannter Beugungspeak zu erkennen. Aus den Positionen, Intensitäten, Anzahl und Schärfe lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallstruktur ziehen.

2.4.3 Einfluss des Kristallgitters auf die Schärfe und Position der Beugungspeaks

Die Schärfe der Beugungspeaks wird wesentlich von der Kristallstruktur beeinflusst [70, S. 75ff]. Die Anordnung und Qualität des Kristallgitters bestimmen, wie scharf und definiert die Peaks erscheinen. Veränderungen in der Kristallstruktur, wie Defekte, Kristallitgröße bzw. Schichtdicke im Fall von Dünnschichtproben oder Spannungen, können die Breite und auch die Positionen der Peaks signifikant beeinflussen und somit wertvolle Informationen über das Material liefern. Bei einer vollständig spannungsfreien Probe mit unendlicher Ausdehnung kann der Beugungspeak idealisiert durch einen Dirac-Impuls beschrieben werden, der ein unendlich schmales und intensivitätskonzentriertes Signal bei der Bragg-Position repräsentiert. Im Experiment wird hingegen immer eine Verbreiterung der Beugungspeaks gemessen, wie sie in Abbildung 2.14 zu sehen ist. Die Verbreiterung des Beugungsprofils $Y(2\Theta)$ setzt sich aus dem Geräteprofil $G(2\Theta)$ und dem physikalischen Profil $S(2\Theta)$ zusammen, die über eine Faltung miteinander verknüpft sind:

$$Y(2\Theta) = G(2\Theta) * S(2\Theta). \tag{2.4.13}$$

Das Geräteprofil entsteht durch Instrumenteneinflüsse des Aufbaus, wie die endliche Strahldivergenz, die spektrale Linienbreite der Röntgenquelle, die Geometrie der Optiken sowie die Detektorauflösung, und kann mit einer spannungsfreien Probe mit einer Korngröße größer als 2 µm bestimmt werden. Das physikalische Profil wird durch die Kristallprobe bestimmt.

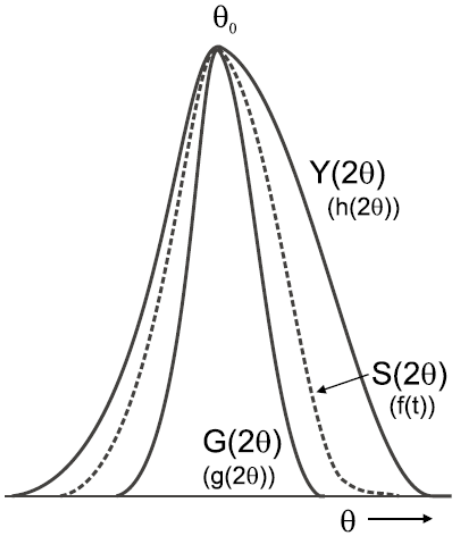

Abbildung 2.14: *Schematische Darstellung des gemessenen Beugungsprofils Y(2Θ) eines einzelnen Bragg-Reflexes, welches sich aus dem Geräteprofil G(2Θ) und dem physikalischen Profil S(2Θ) zusammensetzt [70, S. 77].*

2.4.3.1 Einfluss der Kristallite auf S(2Θ)

Bei den meisten in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um polykristalline Materialien. Das bedeutet, dass die Probe aus vielen verschiedenen kleinen Kristalliten, auch Körner genannt, besteht [70, S. 169ff]. Jeder Kristallit ist ein kleiner Einkristall mit einer meist zufälligen Orientierung zur Probenoberfläche. Abbildung 2.15 zeigt eine polykristalline Probe mit verschiedenen Netzebenenabständen in $\Theta - 2\Theta$-Beugungsgeometrie.

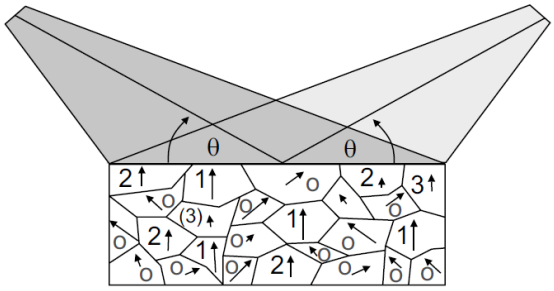

Abbildung 2.15: *Schematische Darstellung zufällig orientierter Kristallite. Die Pfeillänge stellt den Netzebenenabstand dar, die Verkippung der Pfeile steht für die Orientierung der Netzebenen und die Zahlen 1-3 markieren gleiche Netzebenen, die zu einem Beugungspeak beitragen. Die mit O gekennzeichneten Körner tragen zu keiner Beugungsinterferenz bei. Nach [70, S. 170].*

Es können nur die Kristallite zur Intensität des Beugungspeaks beitragen, die senkrecht zur Oberflächennormalen der Probe orientiert sind. Somit fallen in diesem Beispiel die Beiträge aller Kristallite, die mit O bezeichnet sind, weg. Sind viele Kristallite einer bestimmten Orientierung vorhanden, steigt die Intensität des Beugungspeaks an. Besitzen die Kristallite dabei eine endliche Ausdehnung, führt dies dazu, dass sich der Beugungspeak verbreitert [70, S. 75]. Da die Kristallitgröße L proportional zur Verbreiterung ist, lässt sich diese über die Scherrer-Gleichung, wie sie in Gleichung 2.4.23 zu finden ist, bestimmen [72].

Eine weitere Ursache für die Verbreiterungen von Beugungspeaks sind die Mikrospannungen [73]. Mikrospannungen gehören zu den Eigenspannungen eines Materials. Als Eigenspannungen I. Art werden Makroeigenspannungen beschrieben, auf die im Kapitel 2.4.3.4 weiter eingegangen wird. Mikrospannungen gehören zu den Eigenspannungen II. und III. Art [70, S. 345ff]. Anders als Makrospannungen beziehen sich Mikrospannungen nur auf einzelne Kristallite in einem Gefügebereich und kompensieren sich in jedem makroskopischen Volumen gegenseitig. Somit tragen sie nicht zur Verformung oder Verzug des Materials bei. Mikrospannungen lassen sich in homogene und inhomogene Mikrospannungen unterteilen. Dabei sind homogene Mikrospannungen Mittelwerte über gleichartige Gefügebestandteile, wie zum Beispiel einzelne Kristallite, die räumlich voneinander getrennt sind. Inhomogene Mikrospannungen sind dagegen ortsabhängig und beziehen sich meist nur auf einen einzelnen Kristalliten. Dadurch, dass sich die einzelnen Mikrospannungen gegenseitig kompensieren, führt dies zu keiner großen Verschiebung des zugehörigen Bragg-Peaks. Existiert eine homogene Mikrospannung, führt dies dazu, dass der Beugungspeak asymmetrisch wird. Viele einzelne Kristallite besitzen verschiedene Netzebenenabstände, die bei leicht unterschiedlichen Beugungswinkeln Θ die Bragg-Bedingung erfüllen. Im Diffraktogramm erscheinen somit mehrere Peaks, die sich gegenseitig überlagern können. Durch inhomogene Mikrospannungen können Gitterdefekte innerhalb eines Kristallits hervorgerufen werden. Diese Defekte sorgen dafür, dass sich der Netzebenenabstand im Kristallit lokal ändern kann, was eine Verbreiterung des Beugungspeaks zur Folge hat [74]. Diese Mikroverzerrung ϵ lässt sich nach Gleichung 2.4.24 berechnen. Im sogenannten *Uniform Stress Deformation Model (USDM)* wird angenommen, dass isotrope Spannungen σ durch anisotrope Mikroverzerrungen verursacht werden. Aus dem Hookschen Gesetz kann somit aus der Mikroverzerrung die Spannung abgeschätzt werden [75]:

$$\sigma = \epsilon Y_{hkl}. \tag{2.4.14}$$

Hierbei ist Y_{hkl} der sogenannte Elastizitätsmodul, der abhängig von der Orientierung der betrachteten Netzebene mit Index hkl ist. Der Elastiziätsmodul lässt sich mithilfe von Elementen des Nachgiebigkeitstensors S_{ij} bestimmen, wobei für ein kubisches System nur die Elemente S_{11}, S_{12} und S_{44} relevant sind. Da in der röntgenographischen Spannungsanalyse die gemessenen Netzebenenabstandsänderungen direkt mit der elastischen Nachgiebigkeit verknüpft sind, wird der richtungsabhängige Elastizitätsmodul zweckmäßig über den Nachgiebigkeitstensor S_{ij} beschrieben. Damit ergibt sich für die Nachgiebigkeit $1/Y_{hkl}$ des richtungsabhängigen Elastizitätsmoduls [76]

$$\frac{1}{Y_{hkl}} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})\frac{(hk)^2 + (hl)^2 + (kl)^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \tag{2.4.15}$$

In der Literatur kann anstatt S_{ij} auch der Elastizitätstensor C_{ij} angeben werden. In beiden Tensoren besetzen die einzelnen Elemente die gleichen Plätze. Somit können über

$$S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \tag{2.4.16}$$

$$S_{12} = -\frac{C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \tag{2.4.17}$$

und

$$S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \tag{2.4.18}$$

die einzelnen Komponenten des Elastizitätstensors berechnet werden [77].

2.4.3.2 Die Einzel-Voigt-Analyse

Die Einzel-Voigt-Analyse kann auf jeden einzelnen Beugungspeak einer kristallinen Phase angewendet werden, sofern dieser isoliert ausgewertet werden soll. Dabei wird jeweils ein einzelner Reflex unabhängig von weiteren im Diffraktogramm vorhandenen Peaks betrachtet. Wird kein Monochromator verwendet, überlagern sich die $K_{\alpha 1}$- und $K_{\alpha 2}$-Komponenten des Beugungspeaks. In diesem Fall muss die $K_{\alpha 2}$-Komponente vor der weiteren Auswertung entfernt werden, beispielsweise durch eine Rachinger-Korrektur [78] mit anschließendem Fit der $K_{\alpha 1}$-Komponente mittels eines Voigt-Profils oder durch das Anfitten eines doppelten Voigt-Profils. Im Folgenden bezieht sich die weitere Auswertung auf die $K_{\alpha 1}$-Komponente des Beugungspeaks. Das Voigt-Profil ist eine Faltung des Gauß-Profils mit dem Lorentz-Profil. Im Folgenden wird der Gaußanteil mit dem Index g beschrieben und der Lorentzanteil mit dem Index c. Analog zu Gleichung 2.4.13 setzen sich die einzelnen Gauß- und Lorentzanteile aus dem Geräteprofil und dem physikalischen Profil zusammen:

$$Y(2\Theta)_c = G(2\Theta)_c * S(2\Theta)_c \quad \text{und} \quad Y(2\Theta)_g = G(2\Theta)_g * S(2\Theta)_g. \tag{2.4.19}$$

Die Integralbreite $w = \frac{Amplitude}{Peakhöhe}$ besitzt dadurch ebenfalls einen Gauß- und einen Lorentzanteil. Für die jeweiligen Integralbreiten des physikalischen Profils $w_{S(2\Theta)}$ gilt damit:

$$w^c_{S(2\Theta)} = w^c_{Y(2\Theta)} - w^c_{G(2\Theta)} \quad \text{und} \quad (w^g_{S(2\Theta)})^2 = (w^g_{Y(2\Theta)})^2 - (w^g_{G(2\Theta)})^2. \tag{2.4.20}$$

Die Integralbreite entspricht der Breite eines Rechtecks mit identischer Fläche und Höhe wie der Peak und wird im Bogenmaß angegeben. Aus dem Verhältnis $\eta = \frac{\mathrm{FWHM}}{w}$ der Y(2Θ)- und G(2Θ)-Profile lassen sich die jeweiligen Integralbreiten des S(2Θ) Profils aus der folgenden empirischen Formel berechnen [79]:

$$\frac{w_c}{w} = a_0 + a_1\eta + a_2\eta^2 \tag{2.4.21}$$

und

$$\frac{w_g}{w} = b_0 + b_{1,2}\left(\eta - \frac{2}{\pi}\right) + b_1\eta + b_2\eta^2. \tag{2.4.22}$$

Hierbei sind die verschiedenen Konstanten mit a_0 = 2.0207, a_1 = -0.4803, a_2 = -1.17756, b_0 = 0.6420, b_1 = -2.2043, b_2 = 1.8706 und $b_{1,2}$ = 1.4187 angegeben. Der Fehler aus dieser Berechnung kann mit 1 % angenommen werden [79].
Aus den daraus erhaltenen Werten für die Integralbreite der Gauß- und Lorentzanteile lassen sich nun die Mikrospannungen und die Korngrößen bestimmen. Hierfür wird angenommen, dass die Korngrößen den Lorentzanteil der Integralbreite w_c beeinflusst und die Mikroverzerrungen nur zum Gaußanteil w_g beitragen [79]. Daraus folgt, dass die Korngröße L durch

$$L = \frac{K\lambda}{w^c_{S(2\Theta)}\cos(\Theta)} \tag{2.4.23}$$

gegeben ist und die Beziehung wird auch als Scherrer-Gleichung bezeichnet. Die Scherrerkonstante K ist ein Faktor, der je nach Kristallstruktur und (hkl)-Kombination variiert. Aus Gründen der Einfachheit wird oft $K \approx 0.9 - 1$ gewählt. Die genauen Werte aufgeschlüsselt nach Kristallstruktur und (hkl)-Kombination lassen sich in [80] nachschlagen. Analog zur Korngröße lässt sich die Mikroverzerrung ϵ mit

$$\epsilon = \frac{w^g_{S(2\Theta)}}{4\tan(\Theta)} \tag{2.4.24}$$

berechnen [79].

2.4.3.3 Williamson-Hall-Methode

Sind mehrere Beugungspeaks einer kristallinen Phase in einem Diffraktogramm vorhanden, lassen sich Mikroverzerrung und Korngröße über die Williamson-Hall-Methode (WH) bestimmen [72, 75, 81]. Die Integralbreiten der Gauß- und Lorentzanteile sind linear additiv, weshalb die gesamte Integralbreite w durch

$$w_{S(2\Theta)} = w^c_{S(2\Theta)} + w^g_{S(2\Theta)} \tag{2.4.25}$$

gegeben ist. Nun können die Gleichungen 2.4.23 und 2.4.24 nach ihren Integralbreitenanteilen umgestellt und in Gleichung 2.4.25 eingesetzt werden. Durch Umstellen der resultierenden Gleichung ergibt sich dann

$$w_{S(2\Theta)}\cos(\Theta) = \frac{K\lambda}{L} + 4\epsilon\sin(\Theta) \tag{2.4.26}$$

Zur Auswertung der Williamson-Hall-Methode wird $w_{S(2\Theta)}\cos(\Theta)$ als Funktion von $\sin(\Theta)$ aufgetragen. Aus der linearen Regression ergeben sich die Mikroverzerrung ϵ aus der Steigung und die mittlere Korngröße L aus dem Achsenabschnitt. Die Williamson-Hall-Methode setzt eine statistisch isotrope Verteilung der Kristallite sowie isotrope Korngrößen und Mikroverzerrungen voraus. Bei stark texturierten Proben ist diese Annahme häufig nicht erfüllt, da nur bestimmte Kristallitorientierungen zur Beugungsintensität beitragen und unterschiedlich orientierte Körner deutlich unterschiedliche Größen aufweisen können. In solchen Fällen liefern die aus der Williamson-Hall-Analyse gewonnenen Werte lediglich gemittelte Effektivgrößen [82].

2.4.3.4 Einfluss durch Makrospannung

Makrospannungen sind Eigenspannungen I. Art. Sie sind definiert als der Mittelwert aller Spannungen innerhalb eines signifikant großen Volumens, das repräsentativ für das Material ist. Dabei soll dieses Volumen ausreichend viele Kristallite aller verschiedenen Phasen aus dem Material enthalten [70, S. 345]. Spannungen in einem Material sorgen dafür, dass dieses eine Dehnung ϵ_D erfährt [70, S. 331ff]. Ist diese Dehnung homogen gilt

$$\epsilon_D = \frac{d - d_0}{d_0}. \tag{2.4.27}$$

Hier steht d_0 für den spannungsfreien und d für den gemessenen Netzebenenabstand.Wie aus Gl. 2.3.27 ersichtlich wird, erzeugt eine homogene Dehnung des Materials eine homogene Veränderung des Netzebenenabstands. Dadurch verschiebt sich der Beugungspeak zu kleineren oder größeren Winkeln. Der Netzebenenabstand wird kleiner, wenn eine negative Spannung angelegt wird, welche als Druckspannung bezeichnet wird. Bei einer positiven bzw. Zugspannung wird d größer. Da Spannungen σ in jede Raumrichtung eines Materials auftreten können, wird ein Spannungstensor σ_{ij} definiert:

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \tag{2.4.28}$$

Die Komponenten σ_{ij} mit $i = j$ sind die sogenannten Normalspannungen entlang einer der drei Hauptrichtungen im Material. Die Komponenten mit $i \neq j$ sind die Scherspannungen im Material.
Mithilfe der $\sin^2(\Psi)$-Methode kann die Makrospannung bestimmt werden. Hier wird sich zu Nutze gemacht, dass die Kristallite zufällig im Raum orientiert sind und sich somit die im Volumen herrschenden Spannungen unterschiedlich auf die verschiedenen Netzebenenabstände auswirken [70, S. 355ff]. Wird derselbe Beugungspeak bei unterschiedlichen Kippwinkeln Ψ gemessen, wie in Abbildung 2.16 dargestellt, so wird aufgrund der unterschiedlichen Orientierung der Netzebenen relativ zur Beugungsrichtung eine Variation des gemessenen Netzebenenabstandes beobachtet. Aus den unterschiedlichen gemessenen Netzebenenabständen kann dann auf die Spannung im Material geschlossen werden.

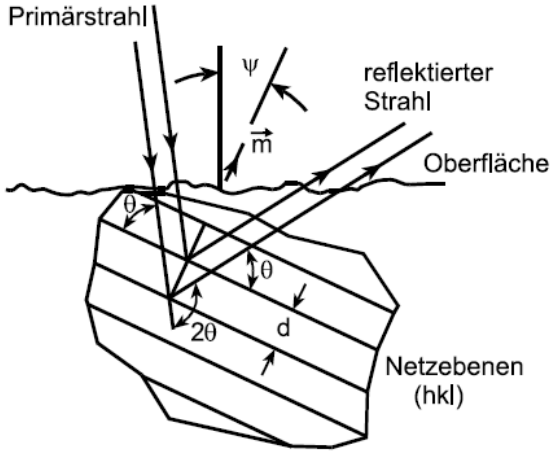

Abbildung 2.16: *Schematische Darstellung eines Kristallits in reflexionsfähiger Lage, nachdem die Probe um den Winkel Ψ gekippt wurde. Nach [70, S. 354].*

Um genauere Aussagen über die Spannungen im Material zu treffen und alle Raumrichtungen zu erfassen, kann die Probe zusätzlich um den Winkel ϕ um ihre Oberflächennormale gedreht werden. Dies ist allerdings messtechnisch sehr aufwendig. Es ist auch ausreichend, bei konstantem ϕ eine Reihe von Messungen bei verschiedenen Kippwinkeln Ψ durchzuführen [70, S. 356].
Wirken Druckspannungen in der Ebene der Probenoberfläche, so werden die Netzebenen senkrecht zur Oberfläche gestaucht. Netzebenen, die parallel zur Oberfläche liegen, sind hingegen gedehnt. Werden die bei unterschiedlichen Kippwinkeln Ψ gemessenen Netzebenenabstände $d_{hkl}(\Psi)$ eines festen (hkl)-Reflexes gegen $\sin^2(\Psi)$ aufgetragen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Dieser lineare Verlauf tritt bei den meisten nicht-texturierten Materialien auf, die unter einer homogenen Spannung stehen. Aus der Steigung und dem d-Achsenabschnitt lassen sich dann die mittleren Spannungen ableiten. Kleine Abweichungen von einem linearen Verlauf können vernachlässigt werden. Die durch die Daten erhaltene Gerade kann durch folgende Gleichung beschrieben werden [83]:

$$d_{hkl} = \frac{1+\nu}{Y}\sigma \cdot d_0 \sin^2(\Psi) - \frac{2\nu}{Y}\sigma \cdot d_0 + d_0, \tag{2.4.29}$$

wobei ν die Poissonzahl ist. Aus der Steigung $m = \frac{(1+\nu)\sigma d_0}{Y}$ und dem d-Achsenabschnitt $b_d = d_0 - \frac{2\nu\sigma d_0}{Y}$ lässt sich die Spannung σ über

$$\sigma = \frac{Ym}{(1+\nu)b_d + 2\nu m} \tag{2.4.30}$$

und der spannungsfreie Netzebenenabstand d_0 über

$$d_0 = \frac{2\nu m}{1+\nu} + b_d \tag{2.4.31}$$

berechnen.
Es existieren Spezialfälle, die zu einem nicht linearen Verlauf führen können. So bewirken Scherspannungen im Material eine Aufspaltung der Verläufe für positive und negative Ψ um einen linearen Anstieg herum. Herrschen innerhalb des Materials inhomogene Spannungen oder ist das Material texturiert, so führt dies zu einer Oszillation in den Datenpunkten [84, S.9ff]. Abbildung 2.17 zeigt schematisch die genannten Fälle. Weitere Spezialfälle lassen sich in [70, S.357ff] finden.

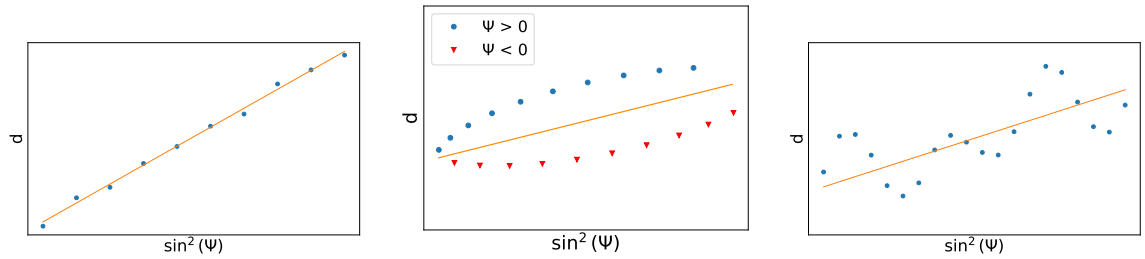

Abbildung 2.17: *Beispielhafte Verläufe der $\sin^2(\Psi)$-Methode. Im idealisierten Fall verhält sich der Netzebenenabstand linear zu $\sin^2(\Psi)$ (links). Scherspannungen im Material führen zu einer Aufspaltung der Datenpunkte für positive und negative Ψ (Mitte) und inhomogene Spannungen und Textur sorgen für Oszillationen der Datenpunkte (rechts).*

2.5 Wechselwirkungen von Elektronen mit Oberflächen

Wenn ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf eine Oberfläche trifft, kommt es zu einer Vielzahl von Wechselwirkungen mit den Atomen des Materials [85, S. 86ff]. Dabei verlieren die Elektronen durch inelastische Streuprozesse Energie oder werden elastisch gestreut und erzeugen unterschiedliche Sekundärsignale. Diese Signale können mit geeigneten Detektoren erfasst und für die Bildgebung oder die Analyse der chemischen Zusammensetzung genutzt werden. Die wichtigsten dabei genutzten Prozesse sind die Emission von Augerelektronen, Sekundärelektronen und charakteristischer Röntgenstrahlung sowie die Rückstreuung von Primärelektronen. In einem Rasterelektronenmikroskop (engl.: *scanning electron microscope*, SEM) bilden diese Prozesse die Grundlage, um Proben auf vielfältige Weise untersuchen zu können.
Der Radius des Wechselwirkungsvolumens R_p des primären Elektronenstrahls kann durch

$$R_p[\mu\text{m}] = \frac{0.0276 \cdot A_a W^{1.67}}{\rho Z^{0.89}} \tag{2.5.1}$$

berechnet werden [85, S. 94]. R_p beschreibt die laterale Ausdehnung des Volumens, in dem die primären Elektronen mit der Probe wechselwirken, und kann gleichzeitig als grobe Eindringtiefe des Strahls in das Material betrachtet werden. Hier ist A_a das Atomgewicht in $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}$, W die Energie des Primärelektronenstrahls in keV, ρ die Dichte des Materials in $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}$ und Z die Ordnungszahl. Die Wechselwirkungen finden innerhalb eines Volumens unterhalb der Oberfläche, das als Wechselwirkungsvolumen bezeichnet wird, statt. Die Form ist im wesentlichen birnen- bis tropfenförmig und hängt stark von der Energie der Primärelektronen sowie der Ordnungszahl und Dichte des Materials ab. Innerhalb dieser Blase verlieren die Elektronen ihre Energie schrittweise durch Ionisation, Anregung oder Streuung an Atomkernen. Abbildung 2.18 zeigt schematisch die erzeugte Wechselwirkungsblase und die dabei entstehenden Signalarten.

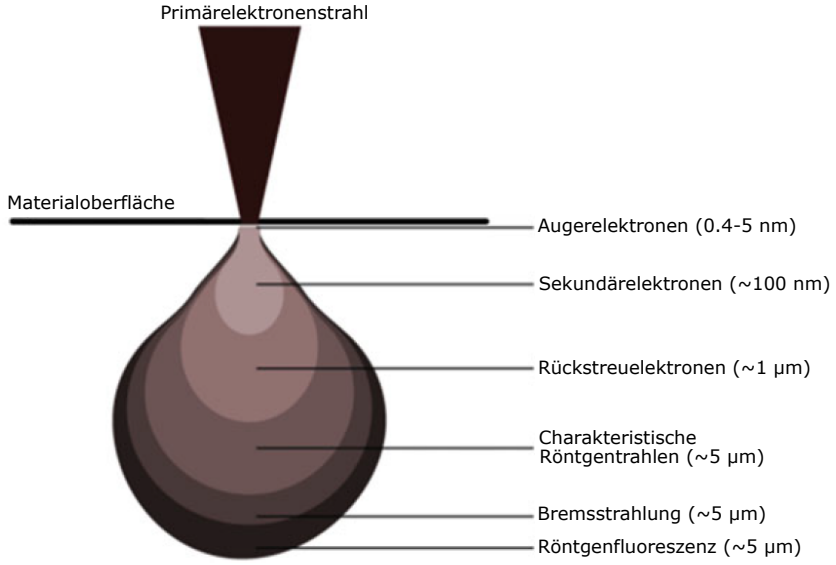

Abbildung 2.18: *Schematische Darstellung des Wechselwirkungsvolumens eines primären Elektronenstrahls im Material. Nach [85, S. 90].*

Auger-Elektronen (AE) entstehen, wenn ein inneres Elektronenloch durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird und die dabei freiwerdende Energie nicht als Röntgenstrahlung emittiert, sondern auf ein weiteres Elektron übertragen wird, das dadurch die Probe verlässt. Aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie werden Elektronen, die aus tieferen Schichten stammen, häufig gestreut und verlieren dabei Energie, sodass sie nicht mehr bei der charakteristischen kinetischen Energie des AE-Peaks detektiert werden. Die überwiegende Mehrzahl der detektierten Auger-Elektronen stammt daher aus den obersten 1–5 nm der Oberfläche, was die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Methode erklärt. Aufgrund dieser Eigenschaft eignet sich die Auger-Elektronenspektroskopie besonders zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomlagen eines Materials.

Einfallende Primärelektronen können inelastisch an leicht gebundenen Elektronen im Material streuen und diese so herausschlagen. Ist der Energieübertrag groß genug, können diese Elektronen aus dem Material austreten und werden Sekundärelektronen (SE) genannt. Sie besitzen Energien von bis zu 50 eV. Aufgrund der geringen Energien stammen sie aus Tiefen von bis zu 50-100 nm, wobei die meisten SE jedoch oberflächennah entstehen und aus tiefen

von typischerweise 1-10 nm stammen. SE können mit einem speziellen Detektor gesammelt werden, um so ein Sekundärelektronenbild zu erstellen. Dieses liefert ein Kontrastbild, das die Oberflächentopographie widerspiegelt [85, S. 95f]. Der Kontrast entsteht dadurch, dass die Seiten der Wechselwirkungsblase an Kanten der Materialoberfläche liegen können, sodass dort zusätzlich SE austreten können. Dies führt zu einer höheren Intensität der SE an Kanten. Neben dem topographischen Kontrast kann ein materialabhängiger Kontrast entstehen, da die Anzahl der Sekundärelektronen von der Ordnungszahl und der Dichte des Materials abhängt.

Wie bereits erwähnt, können die Primärelektronen mehrfach elastisch und inelastisch an den Atomhüllen des Materials streuen. Elastisch gestreute Elektronen werden unter großen Winkeln, oft über 90 °, zurückgeworfen und können aus dem Material austreten. Die Wahrscheinlichkeit für elastische Rückstreuung hängt stark von der Energie der Primärelektronen sowie der Ordnungszahl der Atome im Material ab. Elemente mit höherer Ordnungszahl streuen die Elektronen stärker. Die zurückgestreuten Elektronen werden als Rückstreuelektronen (BSE) bezeichnet und stammen direkt vom primären Elektronenstrahl. Trotz der zahlreichen Streuprozesse innerhalb des Materials behalten die meisten BSE mindestens 50 % der Energie des Primärelektronenstrahls. Dadurch können sie aus deutlich größeren Tiefen, Tiefen von einigen 100 nm bis etwa 1 µm an die Oberfläche zurückgelangen. Diese Energieerhaltung ermöglicht es, den materialabhängigen Kontrast zu nutzen: BSE von Elementen mit höherer Ordnungszahl treten mit höherer Wahrscheinlichkeit aus und erzeugen ein intensiveres Signal. Das BSE-Signal wird in Rasterelektronenmikroskopen mit speziellen Detektoren erfasst, wodurch Z-Kontrast-Bilder erzeugt werden können. Zusätzlich kann die Topographie der Probe den BSE-Kontrast beeinflussen, insbesondere bei geneigten oder strukturierten Oberflächen, da der Austrittswinkel der Elektronen die Detektionswahrscheinlichkeit verändert [85, S. 95ff]. Abbildung 2.19 zeigt einen Vergleich von SE- und BSE-Aufnahmen einer Nb_3Sn-Oberfläche. Auf der linken Seite ist das SE-Bild zu sehen: die Kontrastunterschiede spiegeln vor allem topographische Merkmale wie Kanten, Rauheiten oder Höhenunterschiede wider. Rechts daneben ist das BSE-Bild derselben Fläche dargestellt. Hier sind die Kontrastunterschiede durch die chemische Zusammensetzung bedingt: Zinn, das eine höhere Ordnungszahl besitzt, liefert ein stärkeres BSE-Signal und erscheint heller als die Niob-reichen Bereiche. Auf diese Weise wird die lokale Verteilung der Elemente innerhalb der Probe sichtbar.

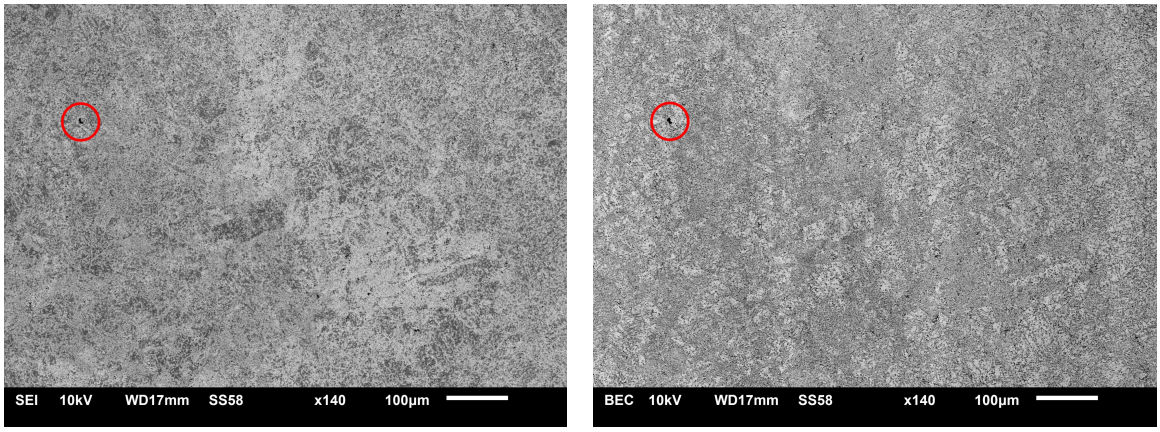

Abbildung 2.19: *Ein SE-Bild (links) und ein BSE-Bild (rechts) derselben Oberfläche einer* Nb_3Sn*-Probe. Ein charakteristischer Defekt ist rot eingekreist, um das Wiedererkennen in beiden Bildern zu erleichtern.*

Neben Sekundär- und Rückstreuelektronen können durch die Wechselwirkung von Primärelektronen mit dem Material auch Röntgenstrahlen erzeugt werden. Dabei wird zwischen charakteristischer Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung unterschieden. Bremsstrahlung entsteht durch die Beschleunigungs- oder Richtungsänderungen der Primärelektronen, z. B. beim Abbremsen an den Atomhüllen im Material. Die dabei verlorene kinetische Energie wird in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Aufgrund der unterschiedlichen elastischen und inelastischen Streuprozesse der Elektronen innerhalb des Materials entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Die maximale Energie der detektierten Röntgenstrahlung wird durch die Energie der Primärelektronen begrenzt, da kein Elektron mehr Energie abgeben kann, als es ursprünglich besitzt [85, S. 236ff].

Einfallende Elektronen können außerdem gebundene Elektronen aus den Atomen herausschlagen. Wenn nun ein Elektron aus einer höheren Schale den leeren Zustand besetzt, gibt das Atom ein Röntgenphoton mit einer Energie ab, die der Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen entspricht. Dies wird charakteristische Röntgenstrahlung genannt [85, S. 233ff]. Hier gibt die Schale, aus der das herausgeschlagene Elektron stammt, den Übergangsnamen vor. So bedeutet K_α-Strahlung, dass ein Elektron aus der L-Schale in eine freie Stelle der K-Schale fällt. Der Index gibt an, woher das nachrückende Elektron stammt. Würde es beispielsweise aus der M-Schale in die K-Schale fallen, wird von K_β-Strahlung gesprochen. Da die Energiedifferenzen elementspezifisch sind, stellt die charakteristische Röntgenstrahlung einen eindeutigen Fingerabdruck des Elements dar. Dieses Signal bildet die Grundlage der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop [85, S. 265ff]. Da die Röntgenphotonen nur schwach im Festkörper absorbiert werden, können sie aus Tiefen bis in den Mikrometerbereich austreten. Dadurch ermöglicht die charakteristische Röntgenstrahlung eine zuverlässige Elementanalyse, wenngleich mit einer im Vergleich zu Sekundär- und Rückstreuelektronen geringeren lateralen Auflösung. Je nach Energie der Röntgenstrahlung und Dicke der Probe kann die Absorption der Röntgenstrahlung nicht vernachlässigt werden. Die Verringerung der Intensität einer charakteristischen Linie kann durch

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}\rho t\right) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda_\mu}\right) \tag{2.5.2}$$

ausgedrückt werden [85, S. 257]. Hier ist I die gemessene und I_0 die originale Intensität. μ ist der Absorptionskoeffizient, λ_μ die Absorptionslänge, ρ die Dichte des Materials und t die Weglänge im Material.

2.6 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie *(UPS)* [86] ist eine oberflächensensitive Analysemethode, bei der Photoelektronen aus dem Valenzband verschiedener Materialien untersucht werden können. Diese Informationen können genutzt werden, um die Interaktionen von Chemiesorbaten zu verstehen oder auch die Austrittsarbeit des Materials zu bestimmen. Um die Valenzelektronen anzuregen, wird ultraviolettes (UV) Licht verwendet, welches oft aus einer Heliumgasentladungslampe stammt. Wenn Helium als Gas verwendet wird, wird meistens die He-I-Linie, mit einer Energie von $W_{\mathrm{HE}\,I} = 21.22\,\mathrm{eV}$ oder die He-II-Linie mit einer Energie von $W_{\mathrm{HE}\,II} = 40.81\,\mathrm{eV}$ genutzt.
Trifft ein einfallendes Photon mit der Energie $h\nu$ auf die Oberfläche, kann es ein Elektron aus dem Valenzband ins Vakuum anregen. Da diese Sekundärelektronen aus jedem Bereich

des Valenzbandes stammen können, entsteht eine Abbildung des Valenzbandes oberhalb des Vakuumlevels. Dies ist im linken Teil von Abbildung 2.20 zu sehen. Allerdings können die SE auf dem Weg aus dem Material inelastisch streuen, sodass diese kinetische Energie verlieren. Die SE liegen zwischen der Reflexion des Valenzbandes und dem Ferminiveau, wie es in der Mitte von Abbildung 2.20 zu sehen ist. Das resultierende UPS Spektrum ist rechts in Abbildung 2.20 zu sehen. Dies ist eine Kombination aus den Elektronen aus dem Valenzband und den Sekundärelektronen.

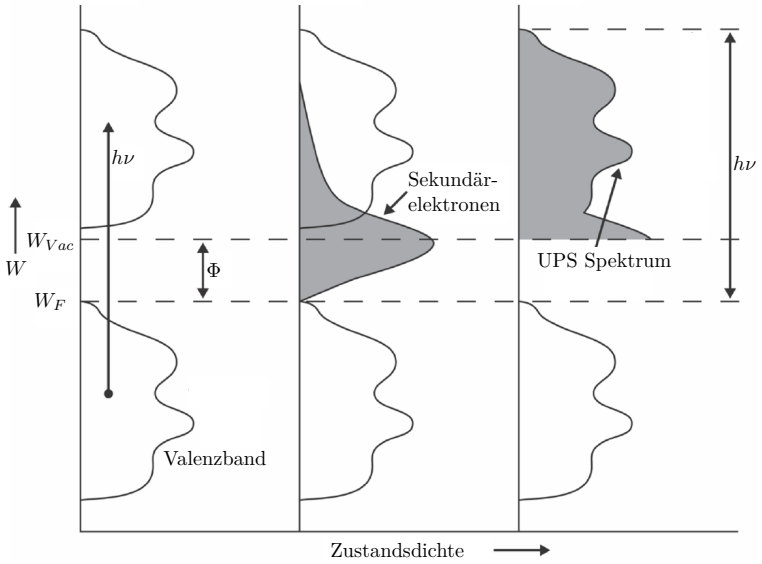

Abbildung 2.20: *Schematische Darstellung des Entstehungsprozesses eines UPS-Spektrums. UV-Licht trifft auf die Probe und regt Valenzelektronen über das Vakuumlevel W_{Vac} an (links). Auf dem Weg ins Vakuum können Elektronen inelastisch streuen, wodurch ihre kinetische Energie reduziert wird. Dies führt zur Bildung von Sekundärelektronen (Mitte). Das gemessene UPS-Spektrum besteht somit aus dem Anteil der Valenzelektronen und dem der Sekundärelektronen. Das Ferminiveau W_F bezieht sich auf das Ferminiveau des Spektrometers und wird üblicherweise auf 0 eV kalibriert. Da Probe und Spektrometer elektrisch leitend verbunden sind, gleichen sich ihre Ferminiveaus im thermodynamischen Gleichgewicht an, sodass alle gemessenen Elektronenenergien relativ zum Ferminiveau des Analysators bestimmt werden [86].*

Die freigesetzten Photoelektronen gelangen anschließend in einen konzentrischen Hemisphärenanalysator. Dieser besteht aus einer inneren und einer äußeren Hemisphäre, zwischen denen ein elektrisches Feld angelegt wird, das nur Elektronen mit einer kinetischen Energie innerhalb eines definierten Energieintervalls um die sogenannte Passenergie durchlässt. Durch Variation der Analysatorspannung kann ein Energiebereich abgetastet werden, wobei für jede kinetische Energie die Zählrate der Elektronen erfasst wird, aus der sich das UPS-Spektrum ergibt. Die Energieauflösung des Analysators wird maßgeblich durch die gewählte Passenergie bestimmt und hängt zusätzlich von der Spaltgeometrie sowie der Abbildungsqualität der elektrostatischen Linsen ab. Typische Passenergien liegen dabei zwischen etwa 1 eV und mehreren hundert eV. Eine geringe Passenergie liefert eine hohe Auflösung, limitiert aber die Anzahl an Elektronen. Da aber die Energiebreite der UV-Quelle mit 3 meV sehr gering ist, kann die Passenergie auf einen kleinen Wert eingestellt werden, ohne die Auflösung zu beeinträchtigen.

Damit Aussagen über die Bindungsenergien W_B der Elektronen getroffen werden können, müssen diese aus der kinetischen Energie W_{kin} berechnet werden:

$$W_B = h\nu - W_{kin} - V_{bias}. \tag{2.6.1}$$

Hier ist h das Plancksche Wirkungsquantum und V_{bias} eine angelegte Biasspannung, im Bereich von -5 V bis -12 V, die an die Probe angelegt wird. Dies ist hilfreich, um Elektronen mit sehr geringer kinetischer Energie noch messen zu können. Im Normalfall ist das Spektrometer auf das Ferminiveau kalibriert, sodass das Ferminiveau im Spektrum bei einer Bindungsenergie von 0 liegt. In diesem Fall lässt sich die Austrittsarbeit direkt berechnen:

$$\Phi = h\nu - W_{cut}. \tag{2.6.2}$$

Hierfür muss die Sekundärelektronen-Cut-off-Energie W_{Cut} bestimmt werden. Die Sekundärelektronen-Cut-off-Energie bezeichnet die geringste kinetische Energie, bei der emittierte Elektronen die Probe verlassen und den Analysator noch erreichen können. Um W_{Cut} zu bestimmen, wird eine sogenannte Basislinie an den Untergrund angelegt. Als nächstes wird der höchste Wert der Ableitung an dem Sekundärelektronenpeak bestimmt und dort eine Tangente angelegt. Der Schnittpunkt zwischen der Tangente und der Basislinie stellt W_{Cut} dar, wie es in Abbildung 2.21 zu sehen ist.

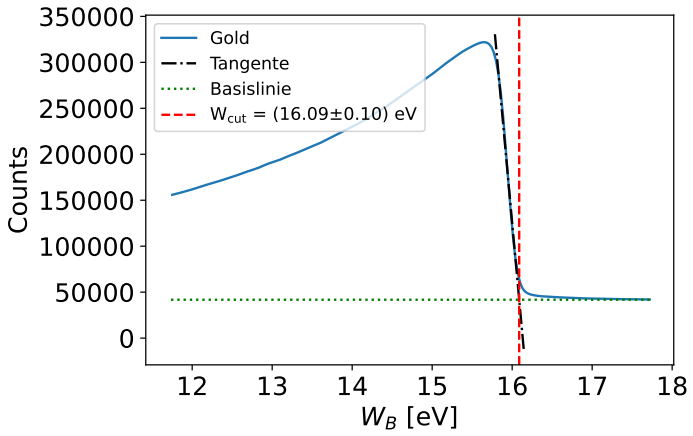

Abbildung 2.21: *UPS-Spektrum einer Goldprobe. Die zur Bestimmung der Sekundärelektronen-Cut-off-Energie W_{Cut} benötigte Tangente und Basislinie sind eingezeichnet. Im Schnittpunkt liegt W_{Cut}.*

Kapitel 3

Das Feldemissionsrastermikroskop

Das Feldemissionsrastermikroskop (engl.: *field emission scanning microscope, FESM*) ist ein Analysegerät, mit dem die Feldemissionseigenschaften von Materialien untersucht werden können. Hierfür wird eine Testspitze in einem Abstand von wenigen Mikrometern über die Probe gebracht und eine Spannungsrampe angelegt, die dafür sorgt, dass sich Elektronen von der Probe zur Testspitze bewegen können. Ist die Spannung beziehungsweise das angelegte elektrische Feld hoch genug, fließt nach der Fowler-Nordheim-Gleichung 2.2.8 ein Strom. Aus diesen Strom-Spannungskurven können materialspezifische Eigenschaften der Feldemission abgeleitet werden.
Obwohl sich die Randbedingungen zwischen DC-Feldemissionsmessungen und den Bedingungen in supraleitenden RF-Cavities unterscheiden, können DC-Messungen dennoch wertvolle Informationen für RF-Anwendungen liefern [87]. Der grundlegende Emissionsmechanismus, nämlich das quantenmechanische Tunneln von Elektronen durch die Potentialbarriere gemäß der Fowler-Nordheim-Theorie, ist in beiden Fällen derselbe und hängt primär von der lokalen elektrischen Feldstärke, der Austrittsarbeit des Materials sowie dem geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β ab (vgl. Gleichung 2.2.8). DC-Messungen ermöglichen daher die Untersuchung dieser material- und oberflächenabhängigen Parameter sowie die Identifikation und Charakterisierung von Emissionszentren. Dadurch lassen sich Unterschiede im Emissionsverhalten verschiedener Materialien, Beschichtungen oder Oberflächenbehandlungen systematisch vergleichen. Auch wenn die unter DC-Bedingungen gemessenen Emissionsströme nicht direkt quantitativ auf RF-Cavities übertragbar sind, erlauben sie dennoch Rückschlüsse auf relative Trends und liefern wichtige Hinweise auf die feldemissionsrelevanten Eigenschaften der untersuchten Oberflächen [87]. Darüber hinaus stellen Feldemissionsmessungen unter DC-Bedingungen in der Regel eine stärkere Belastung für die untersuchten Materialien dar [88]. Die dabei bestimmten Einsetzfelder können daher als konservative Abschätzung angesehen werden, sodass unter RF-Bedingungen typischerweise höhere Einsetzfelder zu erwarten sind.
In diesem Kapitel wird der experimentelle Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten FESMs, welches sich an der Bergischen Universität Wuppertal befindet, beschrieben und die eigens für das Gerät entwickelte Software vorgestellt. Da die verwendete Testspitze ausschlaggebend für das endgültige Messergebnis ist, wird der Prozess der Spitzenherstellung ebenfalls beschrieben. Abschließend werden die für diese Arbeit wichtigen Schritte der Datenanalyse erklärt, die dann in den folgenden Kapiteln angewendet werden.

3.1 Experimenteller Aufbau

Das FESM besteht aus zwei Vakuumkammern, einem Rack mit unterschiedlichen elektronischen Steuerungsmodulen sowie einem PC zur Bedienung und Steuerung [13]. Das Vakuumsystem besteht aus einer UHV-Analysekammer und einer HV-Präparationskammer. Beide Kammern werden durch eine UHV-Schleuse voneinander getrennt. Der ganze Aufbau steht auf Gummidämpfern von TICO PA/10, um Vibrationen und speziell auch die Einkopplung von Trittschall und Gebäudeschwingungen zu reduzieren. Mithilfe eines Pumpsystems, bestehend aus Vorpumpe, Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU 071 P) und Ionen-Getter-Pumpe (Leybold IZ 400) für die Analysekammer, kann ein Druck von $5 \cdot 10^{-10}$ mbar und in der Präparationskammer ein Druck von $2 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden. Durch Ausheizen der Analysekammer kann dieser Druck noch etwas reduziert werden. Hierfür sind an den Vakuumkammern Flex-Heizbänder (Horst 830 W) angebracht, mit denen die Vakuumkammern und die Ionen-Getter-Pumpe auf Temperaturen von bis zu 200 °C gebracht werden können, um die Desorption von Restgas an den Innenwänden der Kammern zu initiieren. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in den Kammern zu gewährleisten, wird zusätzlich der gesamte Aufbau in Aluminiumfolie eingewickelt. Eine Standardtemperatur zum Ausheizen liegt bei ungefähr 120 °C. Für höhere Temperaturen müssen die elektronischen Komponenten an den Vakuumkammern entfernt werden.

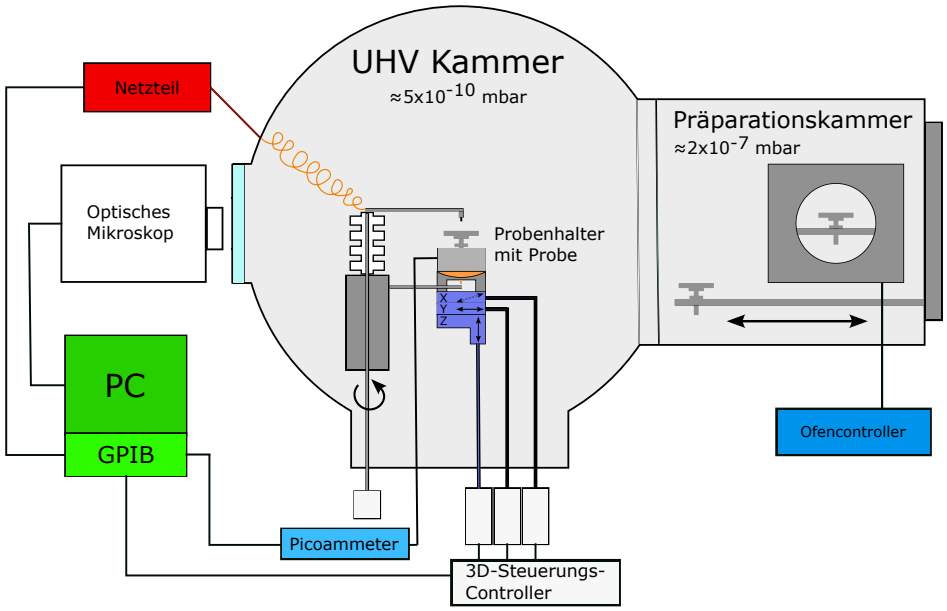

Abbildung 3.1: *Schematischer Aufbau des FESM, bestehend aus einer UHV-Analysekammer, einer Präparationskammer und den elektronischen Steuerungsmodulen. Am Probenhalter ist das verwendete Koordinatensystem eingezeichnet.*

Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des FESMs. Die Analysekammer ist mit einer Elektronenquelle (VG Scientific LEG 200), einer Ionengun (SPECS IQE 12/38) und einem hemisphärischen Elektronenenergieanalysator (VG Scientific ESCA CLAM 100) ausgestattet, wobei diese Geräte für die vorliegende Arbeit nicht benutzt wurden und aus diesem Grund nicht in Abbildung 3.1 eingezeichnet sind. Auf dem unteren Kammerflansch sitzt ein XYZ-Tisch, sowie ein Proben- und ein Spitzenhalter. Der XYZ-Tisch ist über drei Linearachsendurchführungen an drei Schrittmotoren (Newport UE31PP) mit 64 nm Schrittweite angeschlossen. Diese werden über einen Newport MM 4006 Schrittmotorcontroller angesteu-

ert. Die Kombination aus Lineardurchführung und Schrittmotoren ermöglicht eine laterale Auflösung von 1 µm. Der maximale Verfahrweg in XYZ-Richtung beträgt jeweils 25 mm. Der Probenhalter sitzt auf einer konkaven Kupferplatte, die wiederum auf dem XYZ-Tisch sitzt. Die Kupferplatte ist auf ihrer Unterseite mit einer Führungsbuchse ausgestattet. Durch Absenken des Probentischs kann ein Zapfen in diese Buchse eingeführt werden, wodurch eine Fixierung des Tisches ermöglicht wird. Durch das Verfahren in X- und Y-Richtung kann die Probe parallel zur Spitze ausgerichtet werden. Der Spitzenhalter besteht aus einer Revolverhalterung und kann bis zu drei Spitzen gleichzeitig aufnehmen. Vor der Analysekammer ist ein langreichweitiges optisches Mikroskop (Questar QM 100) installiert. Mit einer durch einen Raspberry Pi Zero ausgelesenen Digitalkamera lässt sich der Spitzen-Proben-Abstand sehr gut beobachten und dient als weiteres Mittel, um den Abstand und die Kalibrierung abzuschätzen. Die Präparationskammer ist über eine Schleusentür mit dem Außenraum verbunden, über die Proben und Spitzen aus der Umgebung in die Präparationskammer eingeschleust werden können. In dieser Tür ist ein Lineartranslator installiert, der einen Transport der Proben oder Spitzen in die Analysekammer ermöglicht. Mit Wobble-Sticks in beiden Kammern können die Proben und Spitzen versetzt werden. Des weiteren befindet sich ein Ofen (Kammrath & Weiss GmbH) in der Präparationskammer, der über einen JUMO eTron 04 Controller angesteuert werden kann. Der Ofen kann bis zu einer Temperatur von 1200 °C betrieben werden. Zum Fluten der Präparationkammer wird Stickstoff verwendet, um die Kammer möglichst frei von Verschmutzungen und Wasserdampf zu halten. Als Spannungsversorgung für die Feldemissionsmessungen wird ein FUG UCN 100M-10000 verwendet. Dieses Netzteil kann eine Spannung von bis zu 10 kV und eine maximale Leistung von 100 W liefern. Weiterhin kann es sowohl analog als auch digital betrieben werde, wobei für den FESM-Betrieb nur die digitale Ansteuerung verwendet wird. Über die Potentiometer am Netzteil lassen sich die Spannung und auch der Strom begrenzen. Für den Betrieb des FESMs wird keine Spannungsbegrenzung verwendet und die Strombegrenzung auf den kleinstmöglichen Wert von 0.01 mA gesetzt. Zur Strommessung wird ein Picoamperemeter Keithley 6485 verwendet. Hiermit lassen sich Ströme im pA-Bereich messen. Der Motorcontroller, die Spannungsversorgung sowie das Picoamperemeter sind alle über eine *General Purpose Interface Bus* (GPIB) Schnittstelle an den Steuerungs-PC angeschlossen.

3.2 Steuerungssoftware

Ursprünglich wurde das FESM über LabView angesteuert. Im Zuge dieser Arbeit wurde ein Programm entwickelt, dass die Aufgaben der LabView-Version übernimmt und vereinfacht. Hierfür wurde die Programmiersprache *Python 3* [89] verwendet, da es frei von Lizenzen und Open Source ist. Zum Erstellen der graphischen Oberfläche (*eng.: graphical user interface, GUI*) wurde das Paket *PyQt5* genutzt.

3.2.1 Softwarearchitektur

Die Softwarearchitektur ist objektorientiert aufgebaut. Jede Klasse übernimmt eine spezifische Aufgabe in der Steuerung der einzelnen Messgeräte oder in der Datenverwaltung, wie zum Beispiel Messprotokolle und Datenspeicherung. Dies hat den Vorteil, dass die Ansteuerung von einander abgekapselt ist und so sichergestellt wird, dass die gleichen Informationen überall vorhanden sind. Abbildung 3.2 zeigt ein Flussdiagramm der Softwarearchitektur anhand der genutzten Klassen. Es wird durch Pfeile angezeigt, welche Klasse Zugriff auf die jeweiligen anderen Klassen hat.

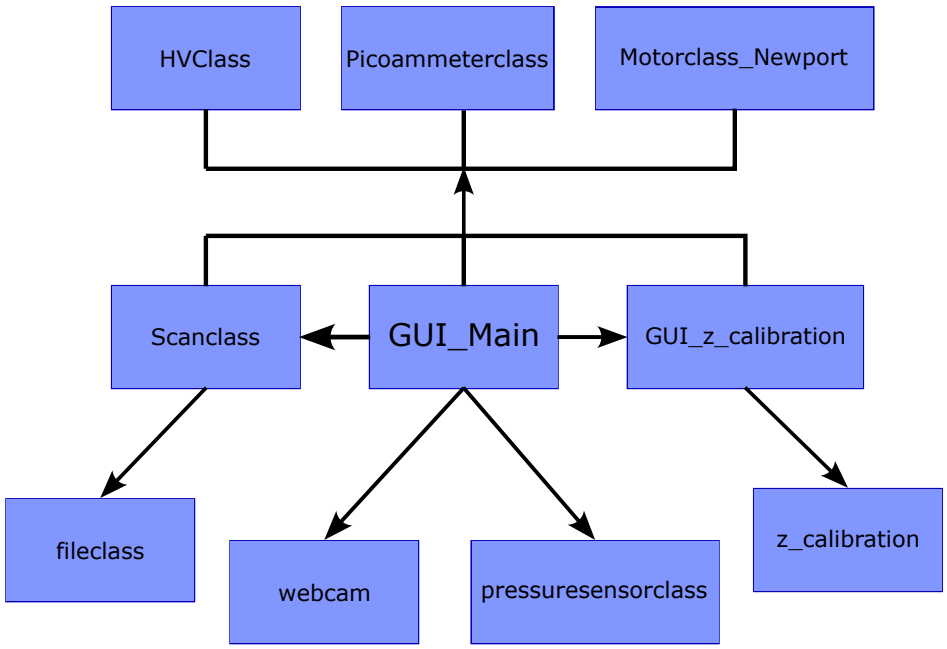

Abbildung 3.2: *Flowchart der Softwarearchitektur des Steuerungsprogramms für das FESM. Die Pfeile verdeutlichen die Zugriffsberechtigung zwischen den einzelnen Klassen.*

Die drei Klassen *HVClass*, *Picoammeterclass*, *Motorclass_Newport* und *pressuresensorclass* laufen gemeinsam in einem separaten Thread und fragen alle 100 ms die Spannung, den Strom, die Position der Probe entlang der einzelnen Achsen und den Kammerdruck ab. Diese Größen werden innerhalb der einzelnen Klassen abgespeichert. Wenn einer der Werte von den Klassen *Scanclass*, *GUI_Main* und *GUI_z_calibration* benötigt wird, kann so ressourcenschonend der Wert abgefragt werden. Im Hauptthread läuft das GUI der Steuerungssoftware. Von hier aus werden die Werte für die Inputparameter, die durch den Nutzer gesetzt werden, auf die jeweiligen Klassen verteilt. Die Klasse *Scanclass* verwaltet das Messprotokoll der Software. Hier werden die Eingabeparameter des Nutzers in einem separaten Thread ausgeführt. Anschließend werden die Messparameter sowie die gemessenen Daten der Klasse *fileclass* übergeben

und in einer .txt-Datei abgespeichert. Weiterhin kann über *GUI_Main* die graphische Oberfläche der Höhenkalibrierung *GUI_z_calibration* gestartet werden. Diese Klasse sorgt für eine korrekte Bestimmung des Abstands zwischen Probe und Spitze und greift dafür bei Bedarf auf Methoden der Klasse *z_calibration* zurück. Die Klasse *webcam* hat die Aufgabe, mit dem optischen Mikroskop zu kommunizieren, um ein Livebild des Proben-Spitzen-Abstands zeigen zu können und bei Bedarf Screenshots zu erstellen und abzuspeichern.

3.2.2 Die graphische Oberfläche

Abbildung 3.3 zeigt das Hauptfenster der Steuerungsoftware des FESM. Der Bereich *Statusmonitor* dient als Übersicht der verbundenen Geräte und des Messprogramms. Hier wird der Verbindungsstatus des Netzteils, Picoamperemeters und des Drucksensors angezeigt. Des weiteren kann ein Speicherpfad für die Messungen hinterlegt werden. Dieser wird in einer *Log.txt* im Programmordner gespeichert und nach dem Neustart des Programms wieder geladen. Außerdem wird hier der Status der Messung angezeigt, also ob eine Messung aktiv und wie weit diese fortgeschritten ist.
Im Bereich *HV Unit* kann die aktuell angelegte Spannung und der aktuelle Strom abgelesen werden. Es ist außerdem möglich, hier eine feste Spannung zu setzen. Über den Bereich *XYZ Stage* lassen sich die Positionen der Schrittmotoren ablesen und es besteht die Möglichkeit, diese zu ändern. Dabei handelt es sich um relative Bewegungen der Motoren. Nach jeder Bewegung, auch während einer laufenden Messung, wird überprüft, ob die Motoren die Probe an die richtige Position bewegt haben. Ist dies nicht der Fall, wird so lange der Bewegungsbefehl gesendet bis die Probe auf der richtigen Position ist. Sollte der Motorcontroller nicht mehr reagieren, wird dieser nach 20 fehlgeschlagenen Kommunikationsversuchen automatisch neu gestartet. Die neuen Positionen werden hier in der Einheit MCU des Motorcontrollers angegeben, wobei eine MCU 15.75 mm entspricht. Außerdem wird der Abstand zwischen Probe und Spitze unter dem Punkt Z_0 in Mikrometern angegeben. Hierbei ist Z_0 die Z-Position, bei der ein Kontakt zwischen Probe und Spitze hergestellt ist. Der Abstand wird während Bewegungen in Z-Richtung laufend aktualisiert. Über den Button *Calibrate* kann die graphische Oberfläche zur Höhenkalibrierung der Probe geöffnet werden.
Das Unterfenster *Scan* behandelt alles rund um das Messprogramm. Hier kann zuerst ein Messpfad ausgewählt werden. Es besteht die Möglichkeit, nur eine Punkt- oder eine Linienmessung in X- oder Y-Richtung durchzuführen. Außerdem kann eine Oberflächenkarte gemessen werden, bei der eine bestimmte Fläche abgerastert wird. Sowohl für die Linienmessung als auch für das Mapping müssen die relativen Start- und Endpositionen der X- und Y-Achse angegeben werden. Als nächstes kann aus verschiedenen Messmodi ausgewählt werden. Zur Verfügung stehen: *I-V-Curve*, *Constant Voltage*, *Constant Current* und *Current over Time*. Der Modus *I-V-Curve* misst vollständige Strom-Spannungskurven an einer festen Position bis zu einem maximalen Strom, der in *Max. Current* gesetzt werden muss. *Constant Voltage* misst den Strom bei einer vom Nutzer definierten Spannung, die unter *Fixed Voltage* angegeben wird. Der Modus *Constant Current* misst wiederum die Spannung bei einem festen Strom, der durch *Max. Current* festgelegt ist. Mit dem Modus *Current over Time* lässt sich die Stromentwicklung über einen gewissen Zeitraum untersuchen. Hierfür wird unter *Timer* die gewünschte Zeit und unter *Max. Current* der Startstrom eingegeben. Ist dieser erreicht wird die über den Strom eingestellte Spannung gehalten und es erfolgt eine kontinuierliche Strommessung. In jedem Modus wird die Spannung gemäß der Spannungsrampe, die in *V-Ramp* angegeben ist, langsam erhöht. Als Spannungsrampe sind Werte zwischen $1\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{S}}$ und $1000\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{S}}$ zulässig. Wird der maximale Strom oder die maximal gewünschte Spannung erreicht

stoppt die Spannungsrampe und je nach Modus wird diese gehalten oder sinkt wieder auf Null ab. Es ist wichtig, die richtige Spannungsrampe zu wählen, da ein zu schnelles Ansteigen der Spannung zu frühzeitigen Stromdurchbrüchen führen kann und so die Messung negativ beeinflusst. Mit *Max E-Field* kann die elektrische Feldstärke, falls gewünscht, begrenzt werden. Die Spannung steigt in diesem Fall nur bis zu einem maximalen Spannungswert, bei dem im aktuellen Abstand zwischen Probe und Spitze diese maximal gewünschte Feldstärke anliegt. Ist ein Wert von 0 eingetragen, ist keine Begrenzung aktiviert. Über *Stepsize* wird die Schrittweite der Motoren zwischen den einzelnen Messpunkten angegeben. Mit *Pollinterval* wird die softwareseitige Abtastrate der Spannung und des Stroms gesetzt. Standardmäßig ist hier ein Wert von 150 ms angegeben. Über die Checkbox *Live Height Correction* kann eine sich wiederholende Neukalibrierung des Abstands aktiviert werden. Hier wird bei jedem neuen Messpunkt zuerst eine erneute Höhenkalibration durchgeführt und erst dann ein Messwert gemessen. Dies kann hilfreich bei unebenen Proben sein, wobei hier dann im Nachhinein ein größerer Fehler angenommen werden muss, da bei unebenen Oberflächen nicht mehr garantiert ist, dass die Probenoberfläche parallel zur Spitze liegt. Mit der Checkbox *Preconditioning Surface* kann die Oberfläche für eine gewisse Zeit einem Strom von 0.3 nA ausgesetzt werden, um so die Oberfläche langsam zu aktivieren ohne sie zu beschädigen. Hierfür kann in *Timer* die gewünschte Zeit eingetragen werden. Unter *Comments* wird ein Kommentar zur aktuellen Messung der Messdatei hinzugefügt. Sobald die Messung gestartet wird, besteht immer die Möglichkeit, diese über die Buttons *Pause* und *Continue* nach einer abgeschlossenen Linie zu pausieren oder dann auch fortzusetzen. Ist die Messung aktiv, so aktiviert sich der Live-Plot und die Daten einer aktuellen Messung, z.B. Spannung gegen Strom, werden geplottet. Über *Reset* kann dann die Plotanzeige zurückgesetzt werden. Während einer pausierten Messung kann im Bereich *Save/Load paused Scanfile* die aktuelle Messung zwischengespeichert werden oder bei Bedarf neu geladen werden, um diese dann fortzusetzen.

Über *Webcam* wird das optische Mikroskop eingebunden. Über das dann aktive Video lässt sich der Proben-Spitzen-Abstand live beobachten und falls die Checkbox *Take photo* aktiviert ist, wird vor jedem Messpunkt ein Foto erstellt und abgespeichert. Es können auch weitere Kameras über die Input-Funktion bei Bedarf hinzugefügt werden, um die Probenoberfläche aus zwei Perspektiven beobachten zu können. Im Bereich *Error* werden alle aktiven Fehlermeldungen angezeigt. Alle Daten werden in eine .txt-Dateien geschrieben. In der Kopfzeile stehen die eingestellten Messparameter, der kalibrierte Abstand, sowie der gesetzte Kommentar und werden vor beginn der eigentlichen Messung in der .txt-Datei abgespeichert. Anschließend werden die während der Messung erfassten Messwerte fortlaufend angefügt. Im Messmodus *I-V-Kurven* wird für jede gemessenen Strom-Spannungskurve eine Datei erstellt, unabhängig von dem gewählten Messpfad. Im Gegensatz dazu wird für die Modi *Constant Voltage* und *Constant Current* jeweils eine Strom- oder Spannungsmatrix für die komplett gemessene Linie oder Fläche hinzugefügt.

Abbildung 3.3: *GUI des FESMs Steuerungsprogramms.*

3.2.3 Die Höhenkalibrierung

Damit die Messungen richtig ausgewertet werden können, muss der Abstand zwischen Probe und Spitze möglichst genau bestimmt werden. Hierfür wird sich folgendes Prinzip zu Nutzen gemacht: Bei einem konstanten Strom (z.B. 1 nA) verhalten sich Spannung und Abstand linear. Werden also für verschiedene Abstände Spannungswerte gemessen, kann auf die Z-Position zurückgerechnet werden, bei der sich die Spitze und Probe berühren. Dieser Wert wird als Z_0 bezeichnet. Aus der Differenz von Z und Z_0 lässt sich dann der aktuelle Abstand in Mikrometern berechnen. Über den Button *Calibrate* in der Hauptansicht des GUI öffnet sich das Kalibrationsfenster, welches in Abbildung 3.4 zu sehen ist.

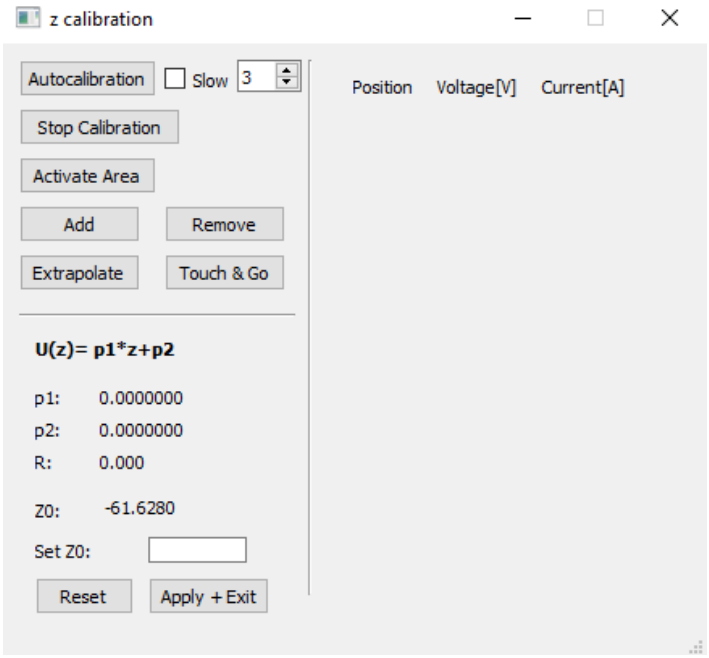

Abbildung 3.4: *Kalibrationsfenster des Hauptprogramms, um den Abstand zwischen Probe und Spitze bestimmen zu können.*

Über die Funktion *Autocalibration* läuft die komplette Höhenkalibration automatisch ab. Hierfür kann über die Checkbox *Slow* bestimmt werden, wie weit sich die Probe der Spitze nach einem Messdurchlauf annähert. Ist der Haken gesetzt, beträgt die Verringerung des Abstandes 0.02 MCU/1.27 µm, andernfalls 0.05 MCU/3.17 µm. Über die Spinbox wird die gewünschte Anzahl an Messungen angegeben. Ein kompletter Durchlauf der Höhenkalibration läuft wie folgt ab: Für den momentanen Abstand wird die Spannung langsam erhöht bis ein Strom von 1 nA gemessen wird. Jede Messung wird abschließend verifiziert, d.h. es wird überprüft ob der gemessene Strom tatsächlich 1 nA beträgt. Hierfür wird ein Fehler von 10 % eingeräumt. Ist dies der Fall, werden Abstand, Spannung und Strom gespeichert, in der Tabelle rechts angezeigt und der Abstand wird um einen festen Wert verringert. Sind genügend Messwerte aufgezeichnet worden, wird ein linearer Fit mit $U(z) = p_1 z + p_2$ durchgeführt. Anschließend wird Z_0 nach der Formel

$$Z_0 = -\frac{p_2}{p_1} \tag{3.2.1}$$

berechnet und die Fitparameter werden im Kalibrationsfenster angezeigt. Die Autokalibration kann zu jeder Zeit über den Button *Stop Calibration* beendet werden. Der Prozess der Höhenkalibration kann auch manuell durchgeführt werden. Hierfür kann das Netzteil auf den analogen Betrieb umgestellt und manuell ein Strom von 1 nA eingestellt werden. Durch Drücken des Buttons *Add* wird der aktuelle Messwert auf der rechten Seite des Kalibrationsfensters gespeichert. Durch *Remove* wird der letzte Eintrag wieder gelöscht. Sobald *Extrapolate* gedrückt wird, beginnt der Fitprozess und Z_0 wird berechnet.
Eine weitere Möglichkeit Z_0 zu bestimmen, ist die Methode via *Touch & Go*. Hierbei wird der Abstand zwischen Probe und Spitze schrittweise um 0.01 MCU/0.64 µm verringert, bis ein Kontakt zwischen Spitze und Probe hergestellt ist. Da das Netzteil immer eine Spannung von wenigen Volt hat, fließt bei Kontakt ein endlicher Strom, der gemessen werden kann. Dann wird die Z-Position als Z_0 geloggt und ein Abstand von 1 MCU/64 µm hergestellt. Bei

dieser Variante der Höhenkalibrierung ist allerdings zu beachten, dass nicht jeder Spitzentyp geeignet ist. Da durch den Kontakt die Spitze mechanisch belastet wird, können nur Kegelstumpfspitzen hierfür verwendet werden. Bei Spitzen aus einem dünnen Draht oder mit einem sehr kleinen Querschnitt von weniger als wenigen µm kann die Spitze abstumpfen oder sich verbiegen. Nach erfolgreicher Bestimmung von Z_0 kann die Kalibrierung entweder akzeptiert (*Apply + Exit*) oder abgelehnt werden (*Reset*). Im ersten Fall schließt sich das Fenster und Z_0 wird im GUI übernommen. Im zweiten Fall wird die aktuelle Messung wieder gelöscht und kann erneut durchgeführt werden.

3.3 Messprotokolle und Datenanalyse

Dieses Unterkapitel behandelt die verschiedenen Messprotokolle und anschließende Datenanalyse. Dafür wird als erstes auf die Berechnung des Messfehlers einer Spannungsmessung mit dem FESM eingegangen, da dies kritisch für die Beurteilung der Messergebnisse ist. Außerdem soll auf die Hauptmessmodi eingegangen werden, die für die Aufnahme und Auswertung der Daten hinsichtlich der Feldemissionsexperimente in dieser Arbeit benötigt werden. Dabei wird gezeigt, was Strom-Spannungskurven sind, welche Arten von Strom-Spannungsverhalten sich beobachten lassen und welche Informationen daraus abgeleitet werden können. Gleiches gilt für die Konstanter-Strom-Maps. Hier soll zusätzlich gezeigt werden, wie die Daten von etwaigen Beschädigungen bereinigt und wie die Daten im Anschluss gefittet werden können.

3.3.1 Messfehler des FESMs

Das korrekte Einschätzen des Fehlers einer Messung ist wichtig, um die experimentellen Ergebnisse richtig einzuordnen. Jedes Experiment hat seine eigenen Fehlerquellen, die zu berücksichtigen sind. Im Falle des FESMs existieren fünf hauptsächliche Fehlerquellen. Diese stammen aus der Spannungsversorgung, dem Picoamperemeter, der Motorsteuerung und der Software. Tabelle 3.1 zeigt die verschiedenen Quellen von Messungenauigkeiten und deren Ungenauigkeiten.

Tabelle 3.1: *Fehlerquellen des experimentellen Aufbaus des FESMs und deren Ungenauigkeiten.*

Fehlerquelle	Ungenauigkeit
Netzteil	0.2 %+10 V
Picoamperemeter	0.4 %+400 fA
Motorsteuerung	1 µm
Touch & Go	0.64 µm
Verkippung der Spitze	1 %

Die Genauigkeit für das Netzteil und des Picoamperemeters können einfach aus den jeweiligen Handbüchern entnommen werden. Der Fehler der Motorsteuerung ist in vorherigen Arbeiten an dem FESM bestimmt worden [13]. Hinzu kommt jetzt noch ein softwareseitiger Fehler. Bei der Höhenkalibrierung via *Touch & Go* wird die Probe in 0.01 MCU/0.64 µm Richtung Probe bewegt. Dies resultiert in einem Gesamtfehler für den Abstand zwischen Probe und Spitze von $\Delta d = 1.19\,\mu\text{m}$. Der Fehler aus der Höhenkalibrierung via Spannungsmessung wird hier nicht betrachtet, da für alle Proben *Touch & Go* verwendet wird. Zusätzlich zu den bereits genannten Fehlerquellen muss auch eine eventuelle Verkippung der Spitze berücksichtigt werden, weil es an den Rändern der Testspitze dann zu einer Feldüberhöhung kommen kann.

Zwar kann mithilfe der Probenkalibrationsroutine die Probe sehr genau parallel zur Spitze ausgerichtet werden, aber wenn die Spitze schon leicht verkippt in der Spitzenhalterung liegt, existiert immer eine gewisse Verkippung zur Probe. Jedoch kann mithilfe des optischen Mikroskops sehr gut beobachtet werden, ob eine Verkippung der Spitze vorliegt. Da es hier um eine optische Überprüfung handelt, wird trotzdem ein Fehler von 1% für die Spitzenverkippung berücksichtigt. Die Spannungswerte werden im Verlauf der Auswertung über $E = \frac{U}{d}$ in eine elektrische Feldstärke umgerechnet. Somit berechnet sich der Fehler der elektrischen Feldstärke ΔE aus den Fehlern der Spannung ΔU und des Abstands Δd nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung zu:

$$\Delta E = \sqrt{\left(\frac{\Delta U}{d}\right)^2 + \left(-\frac{U\Delta d}{d^2}\right)^2 + (0.01 \cdot E)^2}. \tag{3.3.1}$$

Um den Fehler des elektrischen Feldes besser abschätzen zu können, werden für die Abstände 5 µm, 10 µm und 15 µm die relativen Fehler $\frac{\Delta E}{E}$ in dem üblichen Spannungsbereich bis 10 kV berechnet und in Abbildung 3.5 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich der Spannungsoffset von 10 V für geringe Spannungswerte stark im Messfehler widerspiegelt. Für größere Spannungen konvergiert der relative Messfehler gegen einen Grenzwert, der durch die Unsicherheit des Abstands zwischen Probe und Spitze bestimmt wird. Bei einer Spannung ab ungefähr 400 V ist dieser Grenzwert erreicht, wobei sich für größere Abstände die Spannungsschwelle zu größeren Werten verschiebt. Die Grenzwerte für die Abstände 5 µm, 10 µm und 15 µm betragen ungefähr 24 %, 12 % und 8 %. Um einen möglichst geringen Messfehler zu erreichen, ist es sinnvoll, Abstände zu wählen, die größer als 10 µm sind.

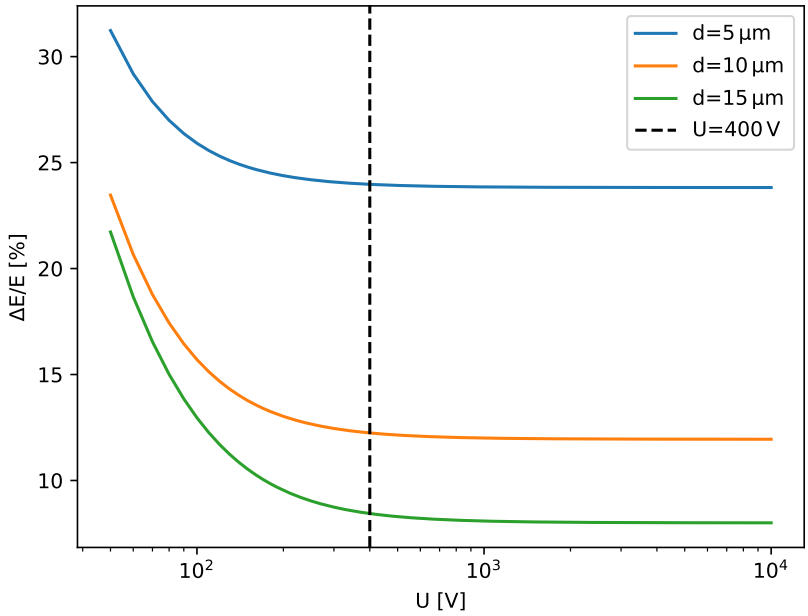

Abbildung 3.5: *Relativer Messfehler des elektrischen Feldes anhand drei Abstandsbeispiele. Ab einer Spannung von ungefähr 400 V konvergiert der Messfehler.*

Eine weitere Fehlerquelle ist die Degradierung der Spitze über ihre Nutzungsdauer. So können wiederholt hohe Ströme, wie sie z.B. bei der Aktivierung von Oberflächen vorkommen,

dafür sorgen, dass Material von der Spitze abgetragen wird. Dies resultiert in einer veränderten Spitzengeometrie, was wiederum den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor der Spitze α verändert. Im Fall von Kegelstumpspitzen kann es dadurch ebenfalls zu einer lokalen Feldüberhöhung kommen, die sich negativ auf die Homogenität des elektrischen Feldes zwischen Spitze und Probe auswirkt. Außerdem kann sich abgeplatztes Probenmaterial an der Spitze absetzen, was z.B. zu Mikrospitzen auf der Spitzenoberfläche führen kann. Diese Fehler können nicht quantitativ in der Messfehlerberechnung berücksichtigt werden. Allerdings kann durch regelmäßiges Überprüfen der Spitze im SEM und durch Beurteilung der Messergebnisse frühzeitig erkannt werden, in welchem Zustand sich die Spitze befindet.

3.3.2 Strom-Spannungskurven

Für die erste Beurteilung der FE-Eigenschaften eines Materials bieten sich Strom-Spannungskurven (I-V-Kurven) an, da diese sich schnell und einfach aufnehmen lassen. Der Messzyklus ist der Folgende: Eine Testspitze wird in einem Abstand von einigen Mikrometern über die Probe gebracht und eine Spannungrampe angelegt, wobei die Spannung langsam erhöht wird (Up-Richtung). Ab einem bestimmten Spannungswert, wird ein Strom messbar, der nach Gleichung 2.2.8 ansteigt. Dieser Spannungswert kann in eine elektrische Feldstärke umgerechnet werden. Die Feldstärke, bei der ein Strom von 1 nA fließt, wird in dieser Arbeit als Einsatzfeldstärke E_{on} bezeichnet. Bei einem vorher definierten maximalen Strom dreht sich die Spannungsrampe um und die Spannung sinkt langsam auf Null (Down-Richtung). Jetzt kann der Strom als Funktion der Spannung (I-V-Kurve) oder der elektrischen Feldstärke (I-E-Kurve) geplottet werden. Um die Parameter der Austrittsarbeit und des geometrischen Formfaktors zu berechnen, können, wie nach Gleichung 2.2.9, die Daten in der $\log\left(\frac{I}{E^2}\right)$ vs. $\frac{1}{\mathrm{E}}$-Schreibweise dargestellt und anschließend gefittet werden.
Allerdings zeigt nicht jede Messung diesen nach Fowler und Nordheim zu erwartenden Verlauf. Um die verschiedenen Verläufe besser unterscheiden zu können, werden diese, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, in vier Kategorien eingeteilt.

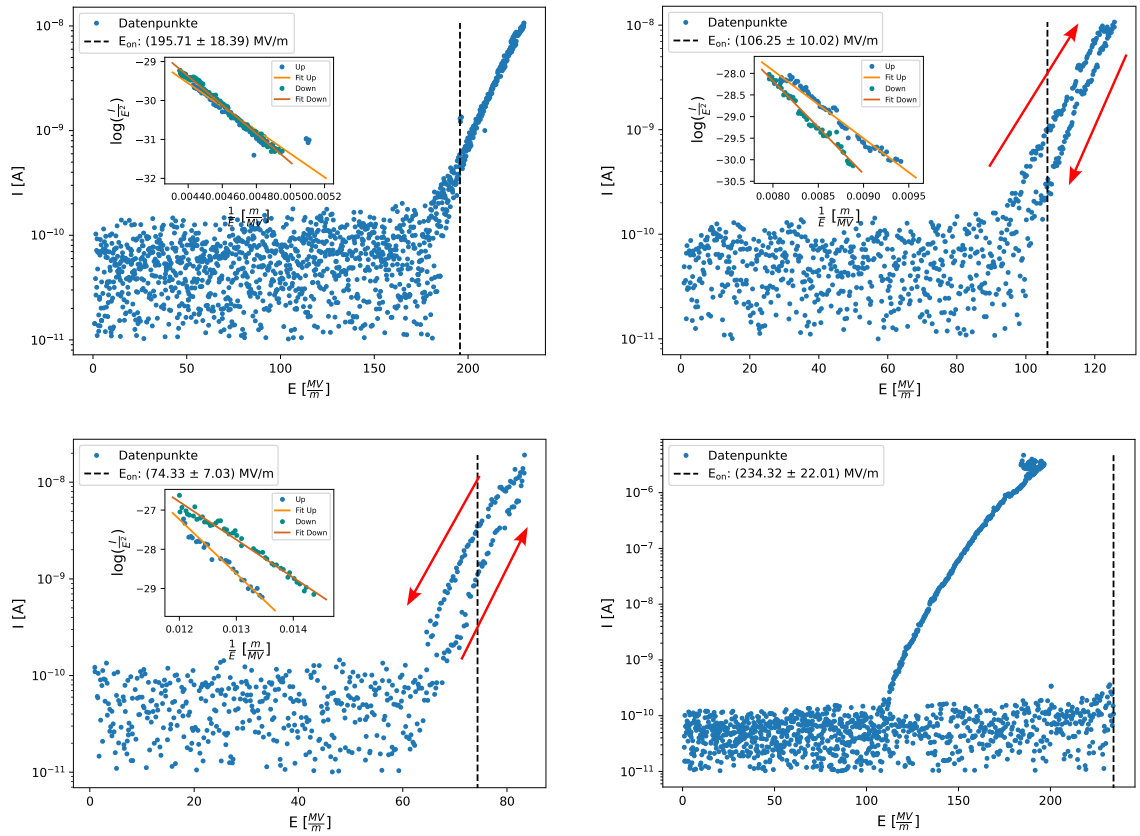

Abbildung 3.6: *Einteilung der Strom-Feldkurven in vier Kategorien anhand einer bei 1000 °C behandelten NbTiN-Probe. Die erste Kategorie beschreibt den nahezu vollständig reversiblen Fowler-Nordheim-Verlauf (oben links). In der zweiten und dritten Kategorie kommt es zu Oberflächenveränderungen bedingt durch die FE. Hierbei kann im Vergleich von Up- und Down-Scanrichtung E_{on} erhöhen (oben rechts) oder verringern (unten links). Die vierte Kategorie beschreibt den Aktivierungsprozess der Oberfläche (unten rechts). Für die Kategorien 1-3 werden die Daten in der* $\log\left(\frac{I}{E^2}\right)$ *vs.* $\frac{1}{\mathrm{E}}$ *Schreibweise geplottet und anschließend die Up- und Down-Richtung separat gefittet.*

Kategorie 1 beschreibt den idealen Verlauf nach Fowler-Nordheim. Hier ist die Up- und Down-Richtung nahezu identisch ($\pm 10\,\%$). In den Kategorien 2 und 3 sorgen Veränderungen der Oberfläche für eine Modifizierung des geometrischen Feldüberhöhungsfaktors β und damit veränderte FE-Eigenschaften. An Mikrospitzen können aufgrund der lokalen Feldüberhöhung besonders viele Elektronen emittiert werden, die das Material beim Durchfluss stark erhitzen können. Dies kann einerseits dafür sorgen, dass die Mikrospitzen schmelzen und sich β somit verringert, sodass sich E_{on} erhöht. Dieser Verlauf wird Kategorie 2 zugeordnet. Andererseits kann es, im Fall der Kategorie 3, bei starker Erhitzung zu Materialabtragung oder im Falle von dünnen Schichten, zu Ablösungen von Probenmaterial kommen. Dabei entstehen neue Kanten, an denen erneut lokale Feldüberhöhungen auftreten können. Je nach Beschaffenheit dieser Strukturen kann β deutlich erhöht werden und somit zu einer Verringerung von E_{on} führen [90]. Die für die Kategorien 2 und 3 gezeigten Strom-Feldkurven zeigen die idealen Messungen in diesen Kategorien: Die Spannung wird erhöht und im Spannungsmaximum kommt es zu einer Oberflächenmodifikation. In vielen Messungen ist dies nicht der Fall. Es können bereits Modifikationen der Oberfläche während der Up-Richtung oder auch erst während der Down-Richtung auftreten. Diese zeigen sich indem die Messwerte um einen Offset verschoben sind. Kategorie 4 beschreibt Strom-Feldkurven, bei denen es zu Aktivierungsverhalten, wie

es in Kapitel 2.2.3.1 beschrieben wird, kommt. Da hier der Strom schlagartig ansteigt, kann nicht immer eine Einsatzfeldstärke bei 1 nA definiert werden. In diesen Fällen wird die höchste angelegte Feldstärke als E_{on} gewählt. In der Auswertung der Strom-Feldkurven werden die Messungen der Kategorie 4 nicht gefittet.

Für die Datenauswertung werden die Messdaten in Up- und Down-Richtung aufgeteilt und in der $\log\left(\frac{I}{E^2}\right)$ vs. $\frac{1}{E}$-Schreibweise separat gefittet. Daraus resultieren zwei Werte für β: β_1 steht für die Up-Richtung und β_2 für die Down-Richtung. Die Parameter Φ, β und S werden variiert, um die Messwerte an Gleichung 2.2.9 anzupassen. Ist die Austrittsarbeit des Materials nicht bekannt, existieren prinzipiell drei unbekannte Variablen, die beim Fitten keine physikalisch korrekten Werte ergeben können. Speziell die Austrittsarbeit als auch der geometrische Feldüberhöhungsfaktor können in den Anpassungen sehr stark schwankende Werte annehmen, und insbesondere auch physikalisch unwahrscheinliche Größen annehmen. Die effektive Emissionsfläche sorgt oft für einen Fitabbruch, da dieser Wert zu klein wird. Aus diesen Gründen wird die Fitroutine wie folgt angepasst: Ausgehend von einem Startwert werden Listen für Φ und S erstellt, die in der Größe variieren und eine beliebige Schrittgröße haben können. Nun wird über diese beiden Listen iteriert und für feste Werte von Φ und S einmal die Up- und anschließend die Down-Richtung gefittet. Hierbei wird β variabel gehalten. Da sich das Material an dem Messpunkt der Kategorie 1 nicht verändert und somit die Austrittsarbeit konstant bleibt, wird in diesem Fall für die Down-Richtung das Ergebnis der Austrittsarbeit aus der Up-Richtung als festgesetzter Wert verwendet. Die Fehler für Φ und S werden über die vorher gewählte Schrittweite bestimmt. Durch den Vergleich der R^2-Werte der einzelnen Fits wird derjenige Fit ausgewählt, der die Daten am besten beschreibt. Ergebnisse der Fits sind ebenfalls in Abbildung 3.6 zu sehen. Es ist zu beachten, dass die aus den Fits bestimmten Werte für den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β aufgrund der unbekannten realen Emittergeometrie, der effektiven Emissionsfläche sowie möglicher Variationen der Austrittsarbeit nicht als direkte physikalische Größen interpretiert werden können. Die hier extrahierten β-Werte stellen daher effektive Parameter dar, die ausschließlich zur relativen Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen bzw. Proben verwendet werden. Eine quantitative Bestimmung der tatsächlichen geometrischen Feldüberhöhung oder der realen Emissionsfläche ist aus den Fits im Rahmen der verwendeten Modellannahmen nicht möglich.

Durch das Erstellen einer Oberflächenmap aus Strom-Feldkurven können zum einen ausreichend viele Daten gesammelt werden, die eine genaue Bestimmung der Einsatzfeldstärke zulassen, Zum anderen kann die E_{on}-Verteilung auf der gemessenen Fläche durch eine Konstanter-Strom-Map veranschaulicht werden. Dies wird im nächsten Unterkapitel weiter beschrieben. Aber nicht nur die E_{on}-Verteilung kann gezeigt werden. Die Fitergebnisse können genutzt werden, um die ermittelten geometrischen Feldüberhöhungsfaktoren besser interpretieren zu können. So können β_1 und β_2 miteinander verglichen werden oder falls eine Fläche abgerastert wurde, um die Oberflächentopographie in einer Colormap abschätzen zu können. Durch das Verhältnis $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ lassen sich zusätzlich die einzelnen Messungen den Kategorien 1-4 zuweisen.

3.3.3 Konstanter-Strom-Map

Neben den Strom-Feldkurven können auch Konstanter-Strom-Maps (*CCMaps*) erstellt werden. In dieser werden die Einsatzfeldstärkenverteilungen auf den Oberflächen deutlich und liefern einen Einblick in die Oberflächenstruktur hinsichtlich der Feldemission. Dadurch können CCMaps die Beurteilung der Messergebnisse zusätzlich unterstützen. So können Partikel, Oberflächenbeschädigungen, wie z.B. Risse und auch Unebenheiten der Oberfläche die Einsatzfeldstärke beeinflussen, die bei einer einzelnen Strom-Feldkurve an einem Punkt nicht auffallen würden. Abbildung 3.7 zeigt eine beispielhafte CCMap einer bei 1000 °C behandelten NbTiN-Probe, die über eine Fläche von 1.2 mm · 1.2 mm erstellt worden ist und mit einer SEM-Aufnahme über die gemessene Fläche verglichen wird.

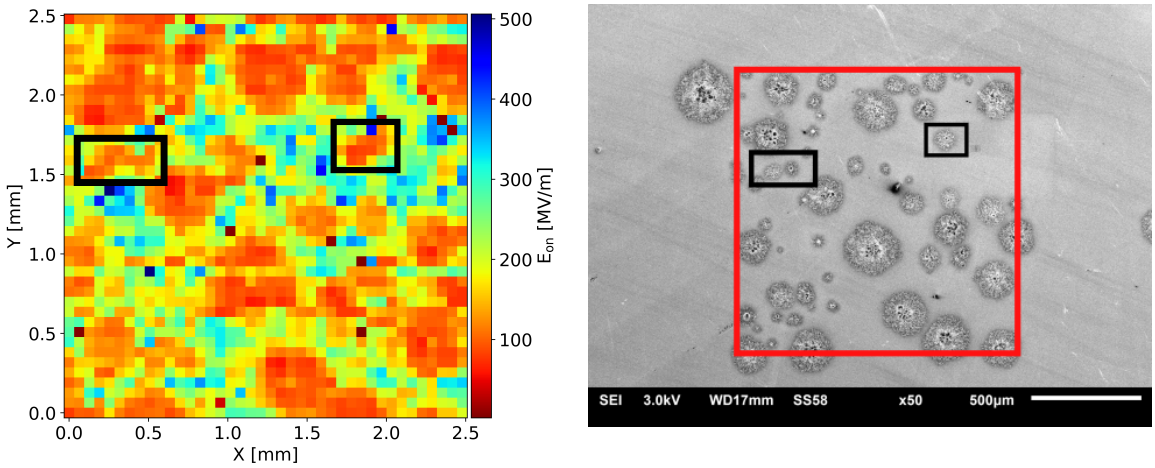

Abbildung 3.7: *Beispiel einer Konstanten-Strom-Map einer bei 1000 °C behandelten NbTiN-Probe (links) und einer SEM-Aufnahme der gemessenen Oberfläche (rechts). Der rote Bereich in der SEM-Aufnahme markiert den tatsächlichen Messbereich der Probe und die schwarzen Bereiche zeigen gleiche Strukturen in der CCMap und SEM-Aufnahme. Die Spitze besitzt einen Durchmesser von 150 µm und die Schrittweite beträgt 31.75 µm.*

In der CCMap sind viele Bereiche niedriger Einsatzfeldstärken von weniger als 100 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ zu erkennen. Wird nun eine SEM-Aufnahme der gemessenen Oberfläche hinzugezogen, können diese Bereiche den Beschädigungen auf der Oberfläche zugeordnet werden. Trotz des großen Spitzendurchmessers von 150 µm lassen sich durch die geringe Schrittweite von 31.75 µm kleine Strukturen gut auflösen. So sind z.B. einzelne Partikel auf der Oberfläche meist durch nur einen Pixel repräsentiert, was eine gute Lokalisierung von kleinsten Strukturen auf der Oberfläche zulässt.

Da beschädigte Strukturen, wie z.B. die oben zu sehenden Beschädigungen, die Beurteilung einer durchschnittlichen Einsatzfeldstärke erschweren, können solche Bereiche durch das Setzen eines Schwellwertes E_S herausgefiltert werden. Hierfür wird neben dem Setzen eines Schwellwertes für jeden Pixel überprüft, ob die Einsatzfeldstärken von mindestens zwei Nachbarpixel ebenfalls unter diesem Schwellwert liegen. Ist dies der Fall, wird der untersuchte Pixel als beschädigt markiert und herausgenommen. Anschließend können die Einsatzfeldstärken in einem Histogramm dargestellt werden, wobei zwischen beschädigten und unbeschädigten Messpunkten unterschieden wird. Außerdem wird eine Skew-Normal-Verteilung an die unbeschädigten Einsatzfeldstärken angepasst. Dabei handelt es sich um eine Erweiterung der Normalverteilung, bei der durch einen zusätzlichen Schiefenparameter, formuliert über

die Fehlerfunktion (erf), asymmetrische Verteilungen modelliert werden können [91]. Dieser liefert den Erwartungswert der Einsatzfeldstärke $\langle E_{on} \rangle$ und die dazugehörige Standardabweichung s_{on}. Abbildung 3.8 zeigt die bearbeitete CCMap aus Abbildung 3.7 mit einem gesetzten Schwellwert von E_S=170 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und dem anschließend erstellten Histogramm. Mithilfe dieser Methode können erfolgreich Beschädigungen oder generell ungewollte Strukturen aus der CCMap herausgefiltert werden, die die Bestimmung eines aussagekräftigen Erwartungswert für die Beurteilung der gesamten Oberfläche beeinflussen. Der Schwellwert muss für jede CCMap individuell angepasst werden, damit auch nur die ungewollten Strukturen herausgefiltert werden.

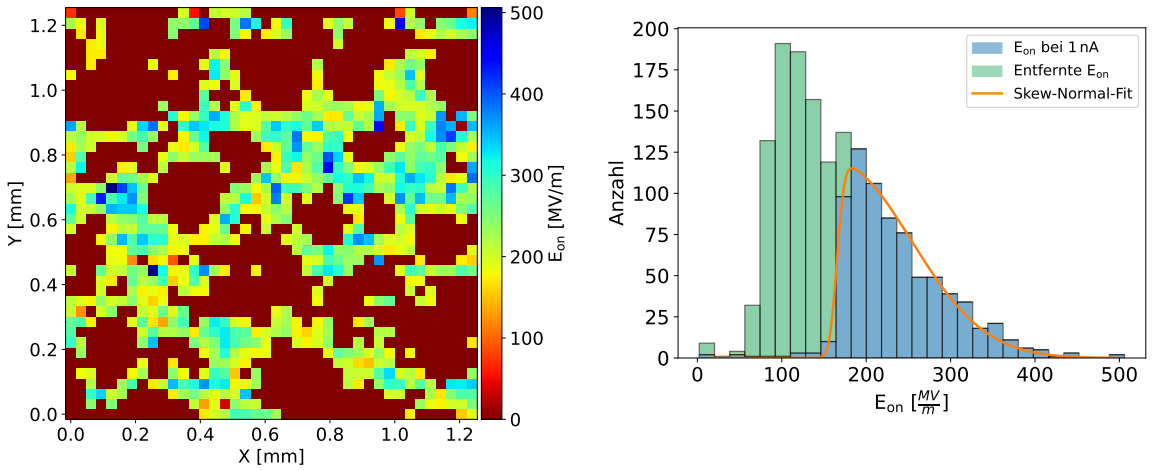

Abbildung 3.8: *Gefilterte CCMap mit entfernten Beschädigungen in braun (links) und das aus den E_{on}-Werten erstellte Histogramm mit anschließendem Skew-Normal-Fit (rechts). Der Schwellwert beträgt E_S=170 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Die entfernten Werte der Einsatzfeldstärke werden nicht weiter analysiert.*

Zur Bestimmung von E_{on} werden bei der Erstellung der CCMaps aus den Strom-Feldkurven zusätzlich der minimale, maximale, durchschnittliche Strom und dessen Median ausgewertet. Bei dem Messmodus *I-V-Curve* liegt der Fokus nicht auf dem Erstellen einer CCMap und es wird somit nicht darauf geachtet, einen Spannungswert bei möglichst genau 1 nA zu messen. Es wird lediglich der Stromwert genommen, der 1 nA am nächsten liegt. Allerdings zeigen die mittleren Stromwerte, sowie der Median, dass sich die Einsatzfeldstärken auch über diesen Weg recht genau bestimmen lassen.

3.4 Die Testspitze und ihre Herstellung

Testspitzen, die im FESM als Anode dienen, spielen eine große Rolle bei der Richtigkeit der Messergebnisse. So kann die Spitzengeometrie die gemessene Feldstärke durch den spitzenabhängigen Feldüberhöhungsfaktor α substanziell beeinflussen. Aus diesem Grund ist die korrekte Herstellung von Testspitzen wichtig und erfordert eine sehr hohe Präzision sowie eine gute Reproduzierbarkeit. Beispielsweise im Fall einer Kegelstumpfspitze kann eine schräge Oberfläche zu einer Feldüberhöhung an dem Kegelstumpfrand führen. Die Testspitzen werden für die vorliegende Arbeit aus Wolframdrähten oder -stäben gefertigt, wobei eine Dicke von einigen hundert Mikrometern bis zu wenigen Millimetern verwendet wird. Je nach Anforderung kann der Spitzenradius von wenigen Nanometern bis zu einigen Millimetern reichen. Kleinere Spitzenradien erhöhen die Ortsauflösung, sind aber mechanisch weniger stabil und

somit anfälliger für Schäden an der Spitze. Größere Spitzenradien führen zu einer kleinen Ortsauflösung, sind aber mechanisch stabiler. In dieser Arbeit werden ausschließlich Kegelstumpfspitzen verwendet.
Die ersten Schritte des Herstellungsprozesses werden in Abbildung 3.9 gezeigt. Für die Herstellung wird ein Wolframstab mit einem Durchmesser von 2 mm verwendet. Dieser wird in einem Dremel mit Diamantschleifscheibe mit einem festen Öffnungswinkel eingespannt und an den Rändern symmetrisch mechanisch abgeschliffen. Um gleichmäßiges Abschleifen zu gewährleisten, wird das Ende des Stabes in einen Akkuschrauber eingespannt und möglichst schnell rotiert. Die daraus resultierende Spitze weist einen Kegelstumpfdurchmesser von 150 µm auf (Abb. 3.9 oben links). Da nicht gewährleistet werden kann, dass der unangespitzte Stab eine plane Oberfläche aufweist, kann auch die angespitzte Kegelstumpffläche eine Neigung aufweisen. Um dies zu beheben, wird die Testspitze in einen speziell dafür konstruierten Polierhalter eingespannt und mit einer Madenschraube seitlich fixiert (Abb. 3.9 oben rechts). Die Testspitze wird dabei so positioniert, dass nur wenige Mikrometer aus dem Halter herausschauen. Der genaue Querschnitt der herausschauenden Testspitze kann mit einem SEM überprüft und bei Bedarf angepasst werden (Abb. 3.9 unten links). Anschließend wird der Halter samt Testspitze über ein Diamantschleifpapier gezogen, um einen Kegelstumpf mit ebener Fläche herzustellen. Das Ergebnis ist unten rechts in 3.9 zu sehen. Der Kegelstumpfdurchmesser hat sich auf 200 µm vergrößert. Neben den Schleifspuren an der Flanke der Testspitze sind auch kleine Kratzer auf der Kegelstumpffläche zu erkennen. Da diese Unebenheiten zu einer leichten Feldüberhöhung führen können, müssen diese durch elektrochemisches Ätzen im Nachgang entfernt werden.

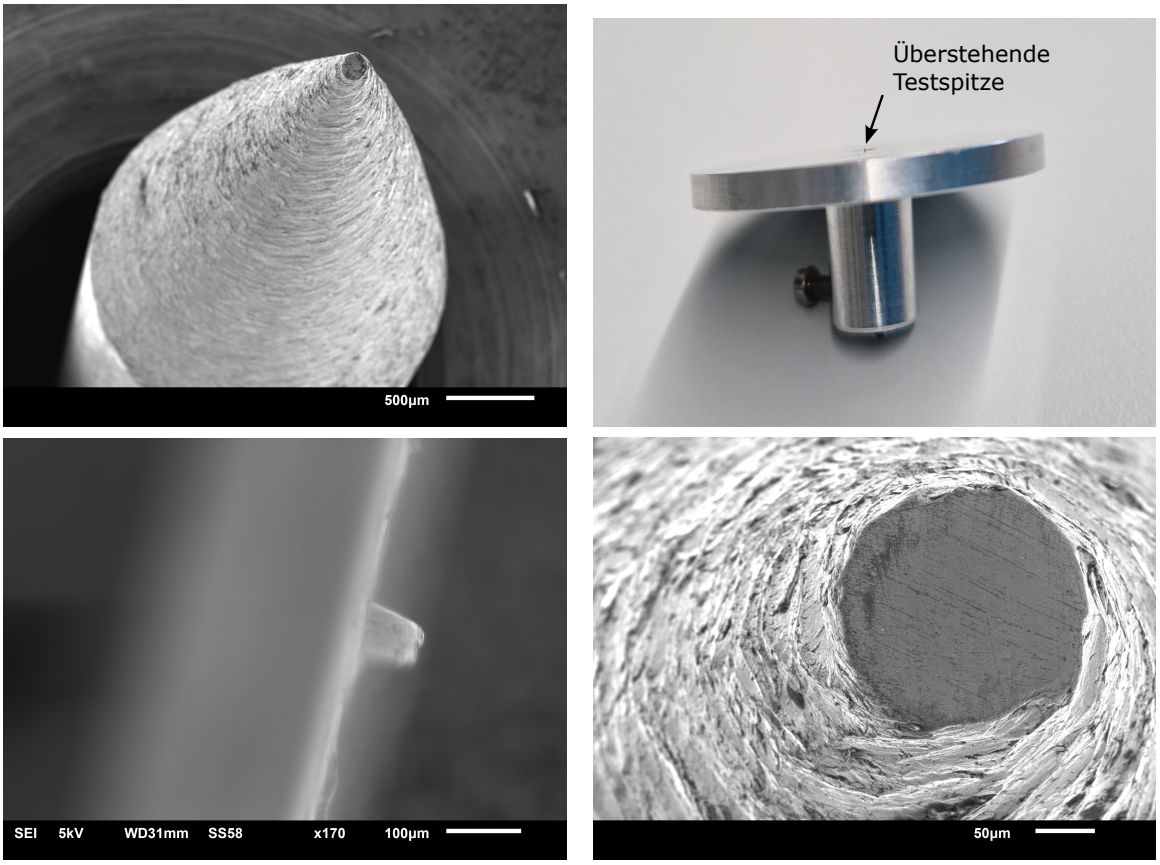

Abbildung 3.9: *Die ersten Herstellungsschritte einer Wolfram-Testspitze. Der Wolframstab wird zuerst mit einem Dremel angespitzt (oben links). Als nächstes wird die angespitzte Testspitze in einen Polierhalter so eingespannt, dass nur wenige Mikrometer der Spitze an der Unterseite herausschauen (oben rechts). Anschließend wird der genaue Überstand im SEM überprüft und gegebenenfalls angepasst (unten links). Zum Schluss wird der Halter samt Testspitze über eine Diamantpolierscheibe gezogen, um den ebenen Kegelstumpf zu erzeugen (unten rechts).*

Beim elektrochemischen Ätzen [92] wird die Testspitze als Anode in eine NaOH-Lösung getaucht. Durch das Anlegen einer Spannung fließt ein Strom zwischen der Anode und der Kathode. In Folge einer elektrochemischen Reaktion wird das metallische Wolfram oxidiert und Metallionen fließen von der Anode in die Lösung und führt somit zu einem Materialabtrag an der Anode, wie es in Abbildung 3.10 schematisch gezeigt wird. Die Reaktion an der Anode kann wie folgt beschrieben werden:

$$\mathrm{W(s) + 8\,OH^- \longrightarrow {WO_4}^{2-} + 4\,H_2O + 6\,e^-}. \tag{3.4.1}$$

Der Materialabtrag an der Testspitze ist dabei nicht homogen an der Spitzenoberfläche verteilt. Da überall an der Spitzenoberfläche Wolfram zu $WO4^{2-}$ reagiert, fließen die $WO4^{2-}$-Ionen an den Seiten der Testspitze herunter. Dies führt in tieferen Zonen an der Testspitze zu Bereichen geringer OH^--Konzentration und einem damit verbundenen niedrigeren pH-Wert, wodurch der Ätzvorgang sich dort verlangsamt. Infolgedessen verjüngt sich die Testspitze an der Lösungsoberfläche schneller als in den tieferliegenden Regionen (Abb. 3.10 rechts). Ist die Ätzzeit zu lang, fällt der untere Teil der Testspitze schließlich ab, sodass eine Spitze mit einem Radius im Nanometerbereich zurückbleibt. Ist das Ziel, eine Testspitze im Mikrometerbereich herzustellen, ist dieses Verhalten nicht gewünscht. Durch eine geringe Ätzzeit kann

die Oberfläche der Testspitze geglättet, aber gleichzeitig ein Abfallen von Testspitzenteilen verhindert werden.

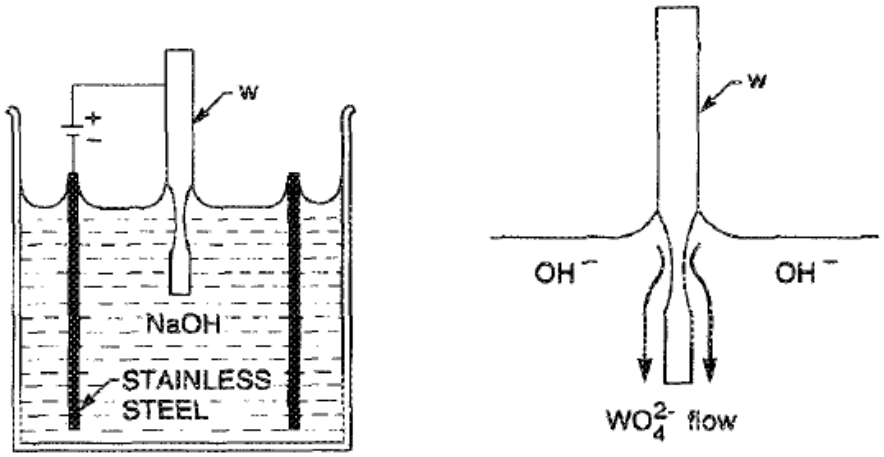

Abbildung 3.10: *Schematisches Diagramm einer elektrochemischen Zelle, in der ein Wolframdraht mithilfe einer NaOH-Lösung geätzt wird (links). Illustration des Ätzmechanismus eines Wolframdrahts in einer NaOH-Lösung (rechts). Nach [92].*

Die Testspitzen werden in einem speziellen Aufbau geätzt. Dieser besteht aus einem Z-Lineartisch und an dem sich eine Spitzenhalterung befindet. Darunter wird ein Glasgefäß montiert, das einen Metallring aus Edelstahl beinhaltet und als Kathode dient. Sowohl der Metallring als auch die Spitzenhalterung sind an ein Netzteil angeschlossen. Das Glasgefäß wird mit einer NaOH-Lösung gefüllt und die Spitze wird periodisch unter einer angelegten Spannung eingetaucht. Der Aufbau zum elektrochemischen Ätzen ist im Anhang A in Abbildung A.1 zu sehen. Durch ein selbstgeschriebenes *Python 3*-Programm ist der Prozess des Ätzen automatisiert. Im Programm lassen sich Motorgeschwindigkeit, die Ätzzeit und die Start- und Endpositionen der Spitze einstellen. Nach dem Starten des Ätzvorgangs oszilliert die Spitze mit der vorher eingestellten Geschwindigkeit zwischen den gesetzten Positionen. Das Oszillieren der Testspitze innerhalb der Lösung verhindert eine zu starke Verjüngung an einer Stelle. Sobald der Timer ausläuft, fährt die Spitze aus der Lösung und das Ätzen wird beendet. Danach muss die Spitze schnell mit Wasser und Alkohol gespült werden, um Lösungsreste schnell zu entfernen. Es hat sich gezeigt, dass ein fünfminütiger Ätzprozess in einer $1\,\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$ NaOH-Lösung bei einem maximalen Ätzstrom von 10 mA zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Die linke Seite der Abbildung 3.11 zeigt das Resultat eines Ätzprozesses der Testspitze aus Abbildung 3.9. Es ist gut zu erkennen, dass alle scharfen Kanten auf der Testspitze entfernt worden sind. Die Rillen an der Flanke sind deutlich geglättet worden und die Kegelstumpffläche weist keine Schleifriefen mehr auf. Der Durchmesser verringert sich durch das Ätzen auf ungefähr 190 µm. Weiterhin fällt auf, dass sich nun Verunreinigungen auf der Oberfläche befinden. Dabei kann es sich um Adsorbate oder auch Oxide sowie Rückstände der NaOH-Lösung handeln.

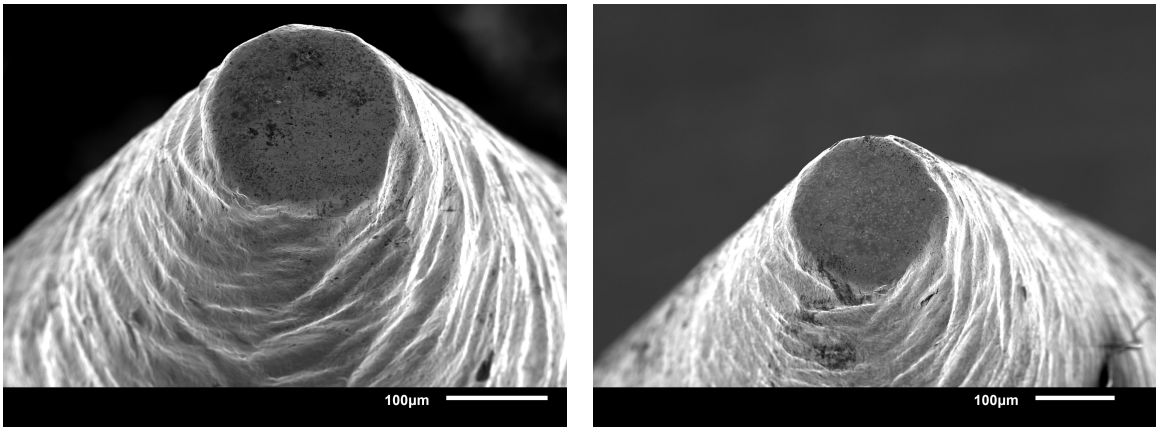

Abbildung 3.11: *Resultat der Testspitze nach einem Ätzprozess (links) und anschließendem Ausheizen im Hochvakuum bei 800 °C (rechts). Die Schleifriefen und auch Verschmutzungen auf der Oberfläche wurden erfolgreich entfernt.*

Um diese zu entfernen, wird die Testspitze in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und anschließend in die Präparationskammer des FESMs eingebaut, wo sie dann bei 800 °C im Ofen für einige Stunden ausgeheizt wird. Das Endresultat ist rechts in Abbildung 3.11 zu sehen. Anschließend wird die Testspitze in die Analysekammer überführt und dort in den vorgesehenen Spitzenhalter gesetzt.

Kapitel 4

Charakterisierung von NbTiN SI-Mehrschichtsystemen

Aufbauend auf der in Kapitel 1 diskutierten Relevanz von NbTiN für Hochgradienten-Beschleuniger wird im Folgenden die experimentelle Untersuchung dieses Materials vorgestellt. Dazu werden zunächst die hergestellten NbTiN/AlN/Si-Mehrschichtsysteme beschrieben, bevor deren strukturelle Eigenschaften und Feldemissionseigenschaften systematisch analysiert werden. Ziel ist es, Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur, Oberflächenbeschaffenheit und Stabilität unter hohen elektrischen Feldern herzustellen.

4.1 Das NbTiN-Probensystem

Bei dem Probensystem handelt es sich um ein Mehrschichtsystem aus einem Supraleiter und einem Isolator bestehend aus einem Si-Wafer als Substrat, einer Isolatorschicht aus AlN und einer supraleitenden Schicht aus NbTiN. Die Proben wurden von González Díaz-Palacio bereitgestellt und Informationen zur Herstellung der Proben sind in [34] zu finden. Die Schichten werden bei 250 °C mittels *Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition* (PE-ALD) hergestellt und anschließend wahlweise bei höheren Temperaturen ausgeheizt. Bei NbTiN-Schichten kann je nach Einstellung der PE-ALD-Parameter das Nb/Ti-Verhältnis variieren. Generell gilt für die chemische Zusammensetzung $Nb_{1-x}Ti_xN$. Messreihen bei variierendem x und Schichtdicke haben gezeigt, dass die Sprungtemperatur T_c für ein x=0.25 und bei einer Schichtdicke von 60 nm maximal wird [34]. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit verschiedene Proben mit einer chemischen Zusammensetzung von $Nb_{0.75}Ti_{0.25}N$ und einer NbTiN-Schichtdicke von 60 nm untersucht. Es werden drei verschiedene Probentypen bereitgestellt: unbehandelte Proben, Proben, die bei 900 °C und bei 1000 °C für eine Stunde ausgeheizt werden. Im folgenden Kapitel werden die Proben nach dem Schema $[Behandlungtemperatur]_{[Nummer]}$ benannt. Tabelle 4.1 zeigt die Auflistung der verschiedenen Probentypen und deren Schichteigenschaften.

Tabelle 4.1: *Auflistung der verschiedenen zu untersuchenden NbTiN-Proben.*

Probe	$Unbehandelt_i$	$900C_i$	$1000C_i$
Probenanzahl	5	3	2
Wafer	Si	Si	Si
AlN Schichtdicke [nm]	20	20	20
NbTiN Schichtdicke [nm]	60	60	60
Wärmebehandelt	Nein	900 °C	1000 °C

4.2 Kristallstrukturanalyse mittels XRD

In diesem Abschnitt werden die NbTiN-Proben auf ihre Kristallstruktur hin untersucht. Hierfür wird zum Vergleich ein simuliertes NbTiN-Diffraktogramm genutzt. Der Fokus liegt auf den Veränderungen der Kristallstruktur, die beim Ausheizen der Proben entstehen. Dabei werden zum einen die Kristallstruktur und die Makro- und Mikrospannungen im Material untersucht und zum anderen die Kristallitgrößen der unterschiedlichen orientierten Körnern bestimmt.
Die XRD-Messungen erfolgen im Winkelbereich von $2\Theta = 32° - 92°$ auf einer Fläche von $10\,\text{mm} \cdot 10\,\text{mm}$. Die Gesamtdauer einer Messung wird immer so angepasst, dass zum einen der Untergrund einige tausend Counts besitzt und zum anderen die Beugungspeaks deutlich zu erkennen sind.

4.2.1 Simulation eines idealen NbTiN-Diffraktogramms

NbTiN kristallisiert in der NaCl-Struktur [93, 94]. Hierbei befinden sich die Nb- und Ti-Atome auf einem fcc-Gitter und die Stickstoffatome befinden sich in den Oktaederlücken dazwischen. Die Strukturdaten von NbTiN werden in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.2: *Strukturdaten und Gitterparameter der NbTiN-Kristallstruktur. Die Daten werden aus der Crystallography Open Database entnommen [93, 94].*

Ion	Z	x	y	z
Nb	41	0	0	0
Ti	22	0	0	0
N	7	0.5	0.5	0.5
Gitterparameter	Raumgruppe		Fm3$^-$m (Nr. 225)	
	a = b = c		4.335 Å	
	$\alpha_{EZ} = \beta_{EZ} = \gamma_{EZ}$		90°	

Um die nachfolgenden XRD-Ergebnisse einordnen zu können, lässt sich mithilfe der Strukturdaten eine NbTiN-Einheitszelle sowie das dazugehörige Diffraktogramm einer spannungsfreien polykristallinen Probe simulieren. Hierfür wird das Programm *Powdercell* [95] benutzt. Abbildung 4.1 zeigt das simulierte Diffraktogramm von NbTiN in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von Cu Kalpha Strahlung.

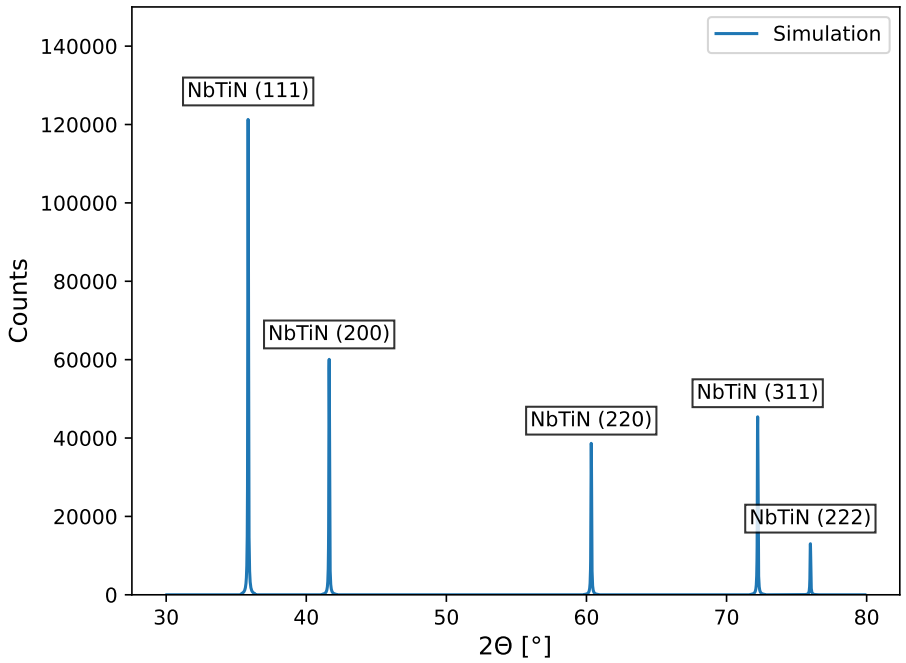

Abbildung 4.1: *Simuliertes NbTiN-Diffraktogramm in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von Cu Kalpha Strahlung, welches den Strukturdaten aus Tabelle 4.2 zugrunde liegt.*

Aus der Simulation lassen sich die Beugungswinkel, Netzebenenabstände und Intensitätsverhältnisse entnehmen. Diese Daten werden als Referenzen für die Beurteilung der einzelnen Proben genutzt. Diese sind in Tabelle 4.3 zu finden.

Tabelle 4.3: *Die simulierten Röntgendiffraktionsdaten für NbTiN wurden mithilfe von Powdercell und den Strukturdaten aus Tabelle 4.2 erzeugt.*

hkl	2Θ [°]	d [Å]	I_{hkl}/I_{111}
111	35.850	2.50281	1
200	41.634	2.16750	0.7029
220	60.343	1.53265	0.4310
311	72.221	1.30705	0.3686
222	75.983	1.25141	0.1402

4.2.2 Ergebnisse der XRD-Messungen aller NbTiN-Proben

Als Erstes werden die unbehandelten Proben $Unbehandelt_1$ bis $Unbehandelt_5$ betrachtet. Abbildung 4.2 zeigt die verschiedenen Diffraktogramme dieser Proben. Für die Darstellung wird jedoch nur der Bereich zwischen 33 ° und 44 ° gezeigt, da hier die für die NbTiN-Phase relevanten Reflexe auftreten. Außerhalb dieses Bereichs ist im Wesentlichen lediglich ein sehr intensiver Si(400)-Reflex zu beobachten, der die schwächeren NbTiN-Reflexe in einer Gesamtdarstellung überdecken würde. Zur besseren Visualisierung sind die einzelnen Kurven vertikal relativ zueinander verschoben worden. Das Fitten der Peaks erfolgt nach der Einzel-Voigt-Analyse, wie sie in Abschnitt 2.4.3.2 beschrieben wird. Die einzelnen Fits sind im Anhang A in den Abbildungen A.2-A.6 und die vollständigen Fitparameter in Tabelle A.1 für die (111)- und Tabelle A.2 für die (200)-Orientierung zu finden.

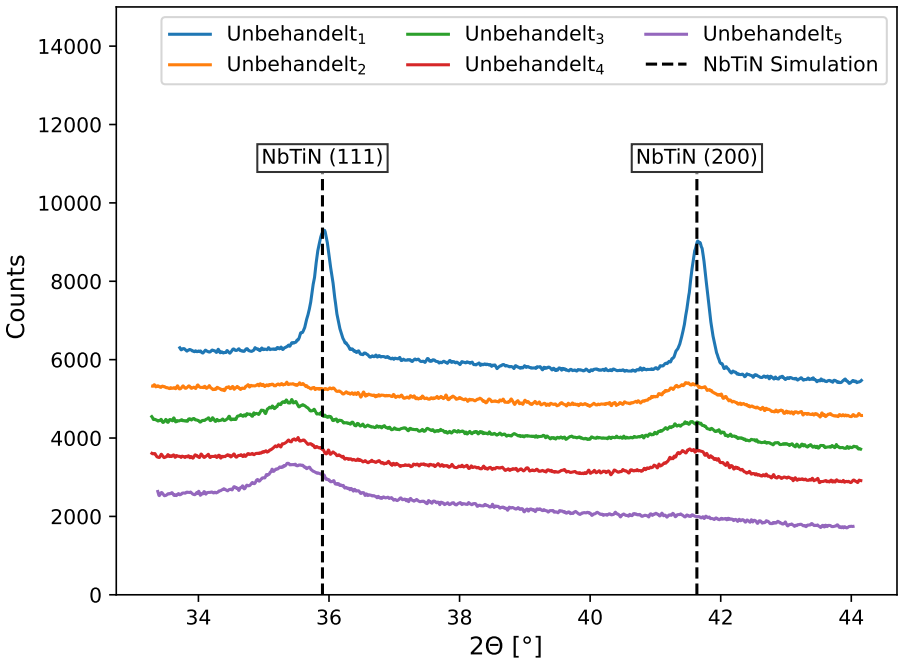

Abbildung 4.2: *XRD-Messungen aller unbehandelten NbTiN-Proben. Dargestellt ist der Winkelbereich von 33 °–44 °, in dem die für NbTiN relevanten Reflexe auftreten. Die vollständigen Diffraktogramme sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die einzelnen Diffraktogramme sind aus Sichtbarkeitsgründen versetzt geplottet worden.*

Bei der Betrachtung der einzelnen Diffraktogrammen von den Proben $Unbehandelt_1$ bis $Unbehandelt_5$ fällt auf, dass diese sich stark von einander unterscheiden, obwohl die Prozessparameter identisch waren. So hat Probe $Unbehandelt_1$ zwei ausgeprägte Peaks, die für die (111)- und (200)-Orientierung stehen, wohingegen die restlichen unbehandelten Proben sehr schwache und breite Peaks zeigen. Weiterhin variiert das Verhältnis zwischen (111) und (200)-Peaks stark. So besitzt Probe $Unbehandelt_2$ keine bzw. eine sehr schwach ausgeprägten (111)-Reflex und bei Probe $Unbehandelt_5$ fehlt hingegen der (200)-Reflex. Außerdem ist zu erkennen, dass die Peaks des (111)-Reflexes für die Proben $Unbehandelt_2$ bis $Unbehandelt_5$ deutlich zu kleineren Winkeln hin verschoben sind. Die Proben $Unbehandelt_1$ bis $Unbehandelt_4$ zeigen eine starke (200)-Vorzugsorientierung, wohingegen Probe $Unbehandelt_5$ eine (111)-Vorzugsorientierung zeigt, wie in Tabelle 4.4 zu sehen ist. Die beobachteten Unterschiede zwischen den unbehandelten Proben sind nicht ungewöhnlich. Selbst bei identischen Prozessparametern können bei der PE-ALD kleinste lokale Abweichungen, wie zum Beispiel Temperaturgradienten, Gasströmung und Substratposition, zu Variationen in der Kristallorientierung und -größe führen [96].

Tabelle 4.4: *Die aus den Fitparamtern bestimmten Intensitätsverhältnisse I_{111}/I_{200} der unbehandelten NbTiN-Proben. Das theoretische Verhältnis sollte laut der Simulationen bei 1.42 liegen.*

	I_{111}/I_{200}
$Unbehandelt_1$	0.92 ± 0.01
$Unbehandelt_2$	0.22 ± 0.04
$Unbehandelt_3$	1.35 ± 0.11
$Unbehandelt_4$	0.78 ± 0.05
$Unbehandelt_5$	-

Tabelle 4.5 zeigt die aus den Fits resultierenden Werte für die Netzebenenabstände, der Kristallitgrößen und der Mikroverzerrungen. Hier wird deutlich, dass sich die Probe $Unbehandelt_1$ stark von den restlichen Proben unterscheidet, da die Kristallitgröße mit $L_{U1,(111)} = (466.9 \pm 0.2)$ Å und $L_{U1,(200)} = (427.2 \pm 0.2)$ Å substantiell größer ist als die der restlichen Proben, die im Durchschnitt bei $L_{(111)} = (71.9 \pm 6.3)$ Å und $L_{(200)} = (75.5 \pm 0.2)$ Å liegen. Die Amplitude des (111)-Reflexes der Probe $Unbehandelt_2$ ist so klein, dass kein physikalisch korrekter Wert berechnet werden kann. Hier wird der Gauß- und Lorenzanteil der Peakbreite falsch abgeschätzt. Dies lässt sich auch an der hohen Mikroverzerrung von $\epsilon_{U2,(111)} = 0.0166 \pm 0.0501$ erkennen. Problematisch ist hier die geringe Amplitude und Höhe des Peaks. Dadurch liefern schon kleinste Änderungen dieser beiden Werte eine starke Änderung von w_c und w_g, was dann die Berechnung der Kristallitgröße und Mikroverzerrung verfälscht. Damit trotzdem eine Kristallitgröße abgeschätzt werden kann, wird anstelle der Integralbreite das FWHM genutzt und die Mikroverzerrung als 0 angenommen. Dies führt zu einer Kristallitgröße des (111)-Reflexes von $L_{U2,(111)} = (69.6 \pm 16.3)$ Å. Dieser Wert ist physikalisch plausibler und harmoniert besser mit der beobachteten Peakbreite sowie mit den übrigen Proben.

Tabelle 4.5: *Die aus den Fitparametern erhaltenen Ergebnisse werden genutzt, um die Netzebenenabstände, Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen der unbehandelten NbTiN Proben zu berechnen.*

	(111)			(200)		
Probe	d [Å]	L [Å]	ϵ	d [Å]	L [Å]	ϵ
$Unbehandelt_1$	2.5008 ± 0.0001	466.9 ± 0.2	0.0029 ± 0.0030	2.1682 ± 0.0001	427.2 ± 0.2	0.0024 ± 0.0030
$Unbehandelt_2$	2.5361 ± 0.0005	69.6 ± 16.3	-	2.1736 ± 0.0001	73.9 ± 0.2	0.006 ± 0.0025
$Unbehandelt_3$	2.5348 ± 0.0002	68.8 ± 2.0	-	2.1734 ± 0.0001	77.5 ± 0.6	0.0053 ± 0.0058
$Unbehandelt_4$	2.5272 ± 0.0002	84.0 ± 0.3	0.0009 ± 0.0189	2.1712 ± 0.0001	80.2 ± 0.4	0.0046 ± 0.0046
$Unbehandelt_5$	2.5293 ± 0.0001	63.0 ± 0.1	0.0057 ± 0.0022	-	-	-

Weiterhin fällt auf, dass die Fehler der Mikroverzerrungen entweder ähnlich groß sind wie der Messwert oder sogar deutlich größer ausfallen. Dies ist ein Zeichen dafür, dass die Einzel-Voigt-Analyse bei diesen dünnen Schichten an ihre Grenzen gerät. Die Amplitude der Beugungspeaks ist oft nicht groß genug, um zuverlässige Werte für die Mikroverzerrung zu bestimmen.
Als Nächstes werden die Netzebenenabstände betrachtet. Die Simulation ergibt einen Netzebenenabstand für eine spannungsfreie Probe von $d_{Sim,(111)} = 2.50281$ Å und $d_{Sim,(200)} = 2.16750$ Å. Werden diese mit den gemessenen Netzebenenabstände der unbehandelten Proben verglichen, fällt auf, dass diese alle größere Netzebenenabstände aufweisen.
Probe $Unbehandelt_1$ unterscheidet sich von den restlichen Proben, da hier z.B. der Unterschied des (111)-Reflexes zur Simulation nur -0.08 % beträgt und somit der Netzebenenabstand sogar kleiner ist als die der Simulation. Mithilfe der Gleichung 2.4.27 und $\sigma = Y_{hkl} \cdot \epsilon_D$ kann die makroskopische Spannung σ für die einzelnen Proben abgeschätzt werden. Hier-

bei werden die Simulationswerte als d_0 angenommen. Es ist zu beachten, dass dadurch die berechneten Spannungswerte nur eine Abschätzung darstellen, da schon eine leichte Abweichung der Stöchiometrie des zu untersuchenden Materials d_0 beeinträchtigen kann [70, S.359]. Die Komponenten des Elastizitätsensors für $Nb_{0.75}Ti_{0.25}N$ betragen $C_{11} = 673.36\,\text{GPa}$, $C_{12} = 119.92\,\text{GPa}$ und $C_{44} = 90.81\,\text{GPa}$ [97] und werden genutzt, um die richtungsabhängigen Elastizitätsmodule Y_{111} und Y_{200} zu berechnen. Die resultierenden Spannungswerte sind in Tabelle 4.6 zu finden.

Tabelle 4.6: *Makroskopische Spannungswerte der unbehandelten Proben, die aus der Verschiebung der Peakpositionen zu den Simulationswerten resultieren.*

	σ [GPa]	
Probe	(111)	(200)
$Unbehandelt_1$	-0.18 ± 0.01	0.21 ± 0.03
$Unbehandelt_2$	3.06 ± 0.05	1.79 ± 0.03
$Unbehandelt_3$	2.94 ± 0.02	1.73 ± 0.03
$Unbehandelt_4$	2.24 ± 0.02	1.09 ± 0.03
$Unbehandelt_5$	2.43 ± 0.01	-

Bis auf die Probe $Unbehandelt_1$ stehen unbehandelten Proben unter einer hohen Zugspannung von einigen GPa. Dies ist durch die unterschiedlichen Längenausdehnungskoeffizienten $\alpha_L(T)$ von Silizium und NbTiN zu erklären. Silizium besitzt einen Koeffizienten zwischen $\alpha_L(293\,\text{K}) = 2.57\frac{10^{-6}}{\text{K}}$ und $\alpha_L(1000\,\text{K}) = 4.33\frac{10^{-6}}{\text{K}}$ [98]. Für NbTiN existiert noch keine Bestimmung für $\alpha_L(T)$, allerdings kann dieser Wert abgeschätzt werden. Da sich NbTiN und NbN von ihren Eigenschaften sehr ähneln, lässt sich aus den $\alpha_L(T)$-Daten von NbN ein geschätzter Bereich ableiten, in dem sich die Werte für NbTiN voraussichtlich befinden sollten. Der Längenausdehnungskoeffizient von NbN liegt zwischen $\alpha_L(300\,\text{K}) = 4.20\frac{10^{-6}}{\text{K}}$ und $\alpha_L(1200\,\text{K}) \approx 6.20\frac{10^{-6}}{\text{K}}$ [99]. Somit liegt $\alpha_L(T)$ für NbTiN in den hier relevanten Temperaturbereich vermutlich ebenfalls über dem von Silizium. Dies führt dazu, dass sich der Silizium-Wafer beim Abkühlen nach der Schichtherstellung weniger stark als die NbTiN-Schicht zusammenzieht und hält somit die NbTiN-Schicht in einem gestrecktem Zustand fest, was wiederum in einer Zugspannung resultiert. Die Probe $Unbehandelt_1$ zeigt allerdings ein anderes Bild. Hier wird die (111)-Orientierung leicht komprimiert, wohingegen die (200)-Orientierung unter Zug steht. Dies zeigt deutlich die Grenzen des hier verwendeten Ansatzes, simulierte Werte von d_0 zur Berechnung des Spannungszustandes zu benutzen, da hier von einer bestimmten Stöchiometrie ausgegangen wird, die leicht von der der untersuchten Proben abweichen kann. Wird diese Ungenauigkeit berücksichtigt, kann davon ausgegangen werden, dass die Probe $Unbehandelt_1$ im Gegensatz zu den anderen Proben annähernd spannungsfrei ist.

Als Nächstes werden die Proben $900C_1$ bis $900C_3$, $1000C_1$ und $1000C_2$ betrachtet. Auch hier werden die einzelnen Messungen aus Sichtbarkeitsgründen versetzt geplottet und nur ein Ausschnitt im Bereich 33 ° bis 44 ° gezeigt. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Der Beugungspeak bei ungefähr 38.10 ° ist dem (110)-Reflex von Niob zuzuordnen und stammt vom Niob-Probenhalter. Der Peak liegt bei einem kleineren Winkel als es für Nb(110) zu erwarten ist, da der Probenhalter unter dem Drehzentrum liegt. Dies führt somit zu einer Peakverschiebung zu kleineren Winkeln. Da die Nb(110)-Peaks nicht von den Proben stammen, werden sie hier nicht weiter betrachtet. Auch hier sind die Fits und die zugehörigen

Fitparametern im Anhang A in den Abbildungen A.7-A.11 sowie in den Tabellen A.3 und A.4 zu finden.

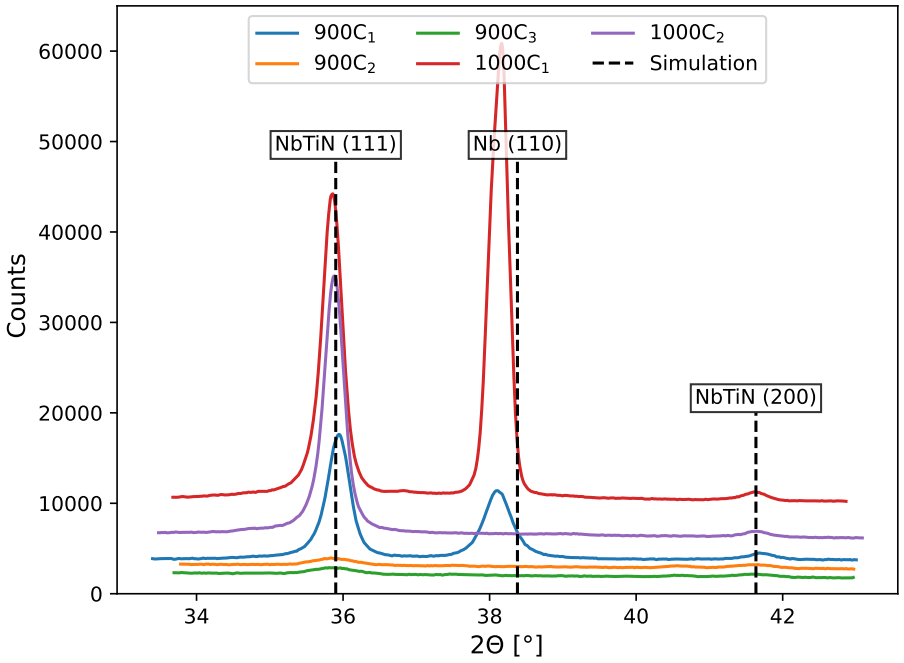

Abbildung 4.3: *XRD-Messungen aller NbTiN-Proben, die entweder bei 900 °C oder 1000 °C ausgeheizt wurden. Dargestellt ist der Winkelbereich von 33 °–44 °, in dem die für NbTiN relevanten Reflexe auftreten. Die einzelnen Diffraktogramme sind aus Sichtbarkeitsgründen versetzt geplottet worden.*

Analog zu den unbehandelten Proben existieren bei den behandelten Proben ebenfalls nur die NbTiN(111)- und (200)-Orientierungen. Allerdings sind bei allen Proben die (111)-Orientierungen stärker ausgeprägt und zeigen eine starke (111)-Vorzugsorientierung. Die Intensitätsverhältnisse I_{111}/I_{200} sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst. Weiterhin fällt auf, dass der Peak der (111)-Orientierung der Proben $900C_2$ und $900C_3$ eine geringe Amplitude und eine hohe Halbwertsbreite aufweist. Im Gegensatz dazu ist der Peak bei der Probe $900C_1$ deutlich ausgeprägter und schärfer. Zwischen den Proben, die bei 1000 °C ausgeheizt worden sind, ist ein so deutlicher Unterschied nicht zu erkennen, zeigen aber im Vergleich zu den $900C_i$-Proben die am deutlichsten ausgeprägte Vorzugsorientierung.

Tabelle 4.7: *Die aus den Fitparametern bestimmten Intensitätsverhältnisse I_{111}/I_{200} der behandelten NbTiN-Proben. Das theoretische Verhältnis liegt laut Simulation bei 1.42*

	I_{111}/I_{200}
$900C_1$	14.85 ± 0.23
$900C_2$	2.49 ± 0.19
$900C_3$	1.84 ± 0.12
$1000C_1$	31.04 ± 1.00
$1000C_2$	38.34 ± 0.51

Analog zu den unbehandelten Proben stehen in Tabelle 4.8 die berechneten Werte für die Netzebenenabstände, die Kristallitgrößen und die Mikroverzerrungen. Bei den Proben $900C_1$

bis $900C_3$ fällt auf, dass es hier im Bezug auf die Kristallitgröße deutliche Unterschiede gibt. So besitzt die Probe $900C_1$ eine Kristallitgröße, die nahezu der Schichtdicke entspricht, wohingegen die Proben $900C_2$ und $900C_3$ deutlich kleinere Kristallite aufweisen, die denen der unbehandelten Proben ähneln. Wie zuvor bei der Probe $Unbehandelt_2$ müssen auch für die Proben $900C_2$ und $900C_3$ die Kristallitgrößen über die FWHM berechnet werden. Auch hier gibt es aufgrund der geringen Amplitude und Höhe des Peaks Probleme bei der korrekten Bestimmung der Kristallitgrößen. Im Vergleich dazu sind die Kristalligrößen der Proben $1000C_1$ und $1000C_2$ vergleichbar mit der der Probe $900C_1$.

Tabelle 4.8: *Die aus den Fitparametern erhaltenen Ergebnisse werden genutzt, um die Netzebenenabstände, Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen der behandelten Proben zu berechnen. Für die Proben $900C_2$ und $900C_3$ sind die Kristallitgrößen aus den FWHM berechnet worden. Hierfür wird die Mikroverzerrung als vernachlässigbar angenommen.*

	(111)			(200)		
Probe	d [Å]	L [Å]	ϵ	d [Å]	L [Å]	ϵ
$900C_1$	2.4993 ± 0.0001	582.6 ± 0.2	0.0034 ± 0.0002	2.1657 ± 0.0001	219.7 ± 0.2	0.0016 ± 0.0009
$900C_2$	2.5035 ± 0.0005	121.8 ± 0.8	-	2.1701 ± 0.0002	155.3 ± 4.3	-
$900C_3$	2.5034 ± 0.0002	120.7 ± 0.6	-	2.1701 ± 0.0002	145.8 ± 4.6	-
$1000C_1$	2.5049 ± 0.0002	598.7 ± 0.3	0.0028 ± 0.0002	2.1701 ± 0.0001	435.6 ± 0.6	0.0029 ± 0.0008
$1000C_2$	2.5033 ± 0.0001	457.0 ± 0.1	0.0027 ± 0.0002	2.1689 ± 0.0001	316.7 ± 0.2	0.0026 ± 0.0005

Bei der Bestimmung der Mikroverzerrungen wird deutlich, welchen Einfluss das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hat. Hier fallen die Mikroverzerrungen kleiner aus als bei den unbehandelten Proben. Außerdem ist der Fehler deutlich geringer, was eine zuverlässigere Interpretation der Messwerte erlaubt.
Die Netzebenenabstände der behandelten Proben sind sehr nah an den theoretischen Werten d_{Sim} und weichen kaum davon ab. Dies zeigt sich auch in den makroskopischen Spannungswerten, die in Tabelle 4.9 zu sehen sind.

Tabelle 4.9: *Makroskopische Spannungswerte der behandelten Proben, die aus der Verschiebung der Peakposition zu den Simulationswerten resultieren.*

	σ [GPa]	
Probe	(111)	(200)
$900C_1$	-0.32 ± 0.01	-0.53 ± 0.03
$900C_2$	0.06 ± 0.05	0.76 ± 0.06
$900C_3$	0.05 ± 0.02	0.76 ± 0.03
$1000C_1$	0.19 ± 0.02	0.76 ± 0.03
$1000C_2$	0.04 ± 0.01	0.41 ± 0.03

Alle behandelten Proben unterliegen bei der (111)-Orientierung einer leichten Zugspannung zwischen 40 MPa und 190 MPa. Bei der (200)-Orientierung ist die gemessene Zugspannung mit 400 MPa und 760 MPa höher. Eine Ausnahme bildet hier die Probe $900C_1$, die eine leichte Druckspannung für beide Orientierungen aufweist. In den Diffraktogrammen finden sich neben den NbTiN-Peaks auch zwei Si-Peaks wieder (Si(200), Si(400)). Beide liegen für alle Proben auf den zu erwartenden Winkeln, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Proben korrekt justiert worden sind und somit die für die NbTiN-Proben ermittelten Peakpositionen nicht durch die Beugungsgeometrie verfälscht worden sind. Der ursprüngliche mikrostrukturelle Zustand der Probe $900C_1$ ist nicht bekannt, da die behandelten Proben

nicht aus denselben Ausgangsproben hervorgegangen sind wie die hier dargestellten unbehandelten Proben. Wie in der Abbildung 4.2 und der Tabelle 4.5 zu erkennen ist, kommt es zu Abweichungen unter den unbehandelten Proben. Somit ist nicht auszuschließen, dass im unbehandelten Zustand die Probe $900C_1$ schon eine Druckspannung aufwies, die durch das Ausheizen reduziert wurde. In Systemen wie NbTiN/Si, in denen ein Inselwachstum vorliegt [34], kann es zu Druckspannungen kommen, da hier Kapillarkräfte auf die einzelnen Inseln wirken. Diese Druckspannungen können durch das Schichtwachstum noch weiter ansteigen. Außerdem hat auch die Depositionstemperatur einen Einfluss auf die Spannungen in der Schicht. So können höhere Depositionstemperaturen zu größeren Druckspannungen führen [100, 101].

Der Vergleich unbehandelter und behandelter Proben verdeutlicht, dass das Ausheizen die Kristallstruktur mehrfach beeinflusst. Es ist ein klarer Anstieg der Kristallitgröße zu sehen. So liegt die durchschnittliche Kristallitgröße für die unbehandelten Proben bei $\bar{L}_{U,(111)} = (71.4\pm4.4)$ Å und $\bar{L}_{U,(200)} = (77.2\pm1.8)$ Å. Hierbei wird die Probe $Unbehandelt_1$ nicht berücksichtigt, da sie mit ihrer hohen Kristallitgröße einen Ausreißer darstellt. Durch das Ausheizen bei 900 °C erhöht sich die durchschnittliche Kristallitgröße auf $\bar{L}_{900,(111)} = (121.3 \pm 0.8)$ Å und $\bar{L}_{900,(200)} = (150.5 \pm 4.8)$ Å. Auch hier gibt es eine starke Abweichung bei der Probe $900C_1$ mit $(582\ 6 \pm 0\ 2)$ Å im Vergleich zu den restlichen 900 °C-Proben. Ein Ausheizen der unbehandelten Proben bei 1000 °C wiederum scheint diese Abweichungen zu eliminieren. Hier liegt der Durchschnitt bei $\bar{L}_{1000,(111)} = (527.8 \pm 70.9)$ Å und $\bar{L}_{1000,(200)} = (376.1 \pm 59.4)$ Å. Ob wirklich eine Erhöhung der Temperatur um 100 °C konsistent dafür sorgen kann, dass es zu keinen großen Abweichungen der Kristallitgröße kommt, lässt sich hier nicht genau feststellen, da die Anzahl der Proben sehr begrenzt ist. Aufgrund der sehr großen Fehler bei den unbehandelten Proben kann hier keine genaue Aussage über die Mikroverzerrung getätigt werden. Generell ist es schwierig, für sehr kleine Peaks zuverlässige Werte für die Mikroverzerrung zu berechnen, wie es auch bei den Proben $900C_2$ und $900C_3$ der Fall ist. Einzig bei den Proben $Unbehandelt_1$, $900C_1$, $1000C_1$ und $1000C_2$ war es möglich, zuverlässige Werte zu berechnen. Allerdings weisen alle wärmebehandelten Proben schärfere Peaks auf, das zum einen auf eine große Kristallitgröße und zum anderen auf geringe Mikroverzerrungen hindeutet. Aus diesem Grund kann keine eindeutige Korrelation zwischen Ausheizen und Reduzierung der Mikroverzerrungen festgestellt werden. Bei Betrachtung der makroskopischen Spannungen ergibt sich jedoch ein anderes Bild. Hier kann gezeigt werden, dass ein Ausheizen der Proben zu geringeren makroskopischen Spannungen führen kann. Für die unbehandelten Proben ergeben sich Mittelwerte von $\bar{\sigma}_{U,(111)} = (2.67\pm0.21)$ Å und $\bar{\sigma}_{U,(200)} = (2.67\pm0.21)$ Å. Nach dem Ausheizen bei 900 °C betragen die Werte $\bar{\sigma}_{900,(111)} = (0.06\pm0.01)$ Å und $\bar{\sigma}_{900,(200)} = (0.76\pm0.05)$ Å. Bei 1000 °C ergeben sich schließlich $\bar{\sigma}_{1000,(111)} = (0.12 \pm 0.08)$ Å und $\bar{\sigma}_{1000,(200)} = (0.59 \pm 0.18)$ Å. Zwar liefern die Mikroverzerrungen der verschiedenen Proben kein eindeutiges Ergebnis, aber es kann ein Trend zu geringeren Mikroverzerrungen bei den behandelten Proben beobachtet werden. Da Mikroverzerrungen in direktem Zusammenhang mit strukturellen Defekten des Kristallgitters, insbesondere Punktdefekten wie Leerstellen und Zwischengitteratomen sowie Stapelfehlern, stehen, lässt sich folgern, dass eine Verringerung der Defektdichte zu einer Reduktion der im Material vorhandenen Spannungen führen kann [102]. Bei der thermischen Behandlung von Materialien durchlaufen die Materialien eine Vielzahl von Spannungstadien. Somit kann die Probe während des Ausheizens mehrfach einen Wechsel zwischen Druck- und Zugspannung erfahren [101, 103, 104]. Wenn in ein Probensystem wie NbTiN/Si im unbehandelten Zustand eine Zugspannung besitzt, führt der höhere Längenausdehnungskoeffizient der Dünnschicht gegenüber dem Substrat dazu, dass beim Ausheizen die Spannung zuerst von

einer Zugspannung in eine Druckspannung wechselt. Wird die Temperatur erhöht, steigt die Druckspannung weiter an, bis die Temperatur so hoch ist, dass es zu einem Kristallitwachstum kommt. Das Wachstum hält so lange an, bis die vertikale Kristallitgröße in etwa so groß wie die Schichtdicke ist [103]. Dieses Verhalten ist bei den Proben, die bei 1000 °C ausgeheizt werden, zu beobachten. Hier ist die Kristallitgröße annähernd 60 nm, was der angegebenen Schichtdicke entspricht. Das ist bei den 900 °C-Proben in zwei von drei Fällen nicht der Fall. Das deutet darauf hin, dass entweder die Dauer des Ausheizens zu kurz oder die Temperatur zu niedrig für ein Kristallitwachstum war. Das Kristallitwachstum führt zu einer starken Entspannung in der Schicht, die die Druckspannung zum Teil kompensieren kann. Durch viele kleine Kristallite gibt es ein großes Volumen an Korngrenzen, die zum Beispiel zu Versetzungsfehlern führen können. Durch das Zusammenwachsen der Kristallite reduziert sich somit auch die Anzahl an möglichen Fehlstellen im Gitter und die Korngrenzendichte wird kleiner. Das Abkühlen sorgt weiter zu einer Reduzierung der Druckspannung, da das Schichtmaterial sich stärker zusammenzieht als das Substrat. Weiteres Abkühlen sorgt aufgrund des gleichen Effekts wieder zu einer Zugspannung in dem Material [103]. Allerdings fällt diese nun Aufgrund der Beseitigung von Gitterdefekten geringer aus, wie es auch in den Ergebnissen zu erkennen ist. Weiterhin hat die Abkühlungsrate einen großen Einfluss auf die endgültige Spannung. Langsameres Abkühlen kann dafür sorgen, dass sich weniger Spannungen in der Schicht bilden [105].

Zur ergänzenden Untersuchung der lokalen Struktur wurden winkelabhängige ReflEXAFS-Messungen an der Nb K-Absorptionskante durchgeführt. ReflEXAFS [106] ist eine oberflächensensitive Variante der Röntgenabsorptionsspektroskopie [107], bei der die feinstrukturierten Oszillationen hinter der Absorptionskante im streifenden Einfall gemessen werden. Diese Methode liefert Informationen über die lokale atomare Umgebung und strukturelle Ordnung in dünnen Schichten. Die Messungen werden an der Beamline 8 am *Dortmund Electron Accelerator* (DELTA) durchgeführt [108]. Für die Proben $Unbehandelt_5$ und $1000C_1$ werden ReflEXAFS bei den Winkeln 0.12 °, 0.13 ° und 0.14 ° gemessen. Mithilfe des Absorptionslängenrechners von CXRO [109, 110] kann die effektive Probentiefe der Messungen abgeschätzt, welche im betrachteten Energiebereich im Bereich weniger Nanometer liegt und damit deutlich unterhalb der Schichtdicke bleibt. Zusätzlich wird ein Leerspektrum ohne Probe aufgenommen, welches zur Normierung der gemessenen Intensitäten auf die Primärstrahlintensität und zur Berechnung der energieabhängigen Reflektivität verwendet wird. Zusätzlich werden die Daten noch geometrisch nach [111] korrigiert. Abbildung 4.4 zeigt auf der linken Seite die ReflEXAFS der Probe $Unbehandelt_5$ und rechts die von Probe $1000C_1$.

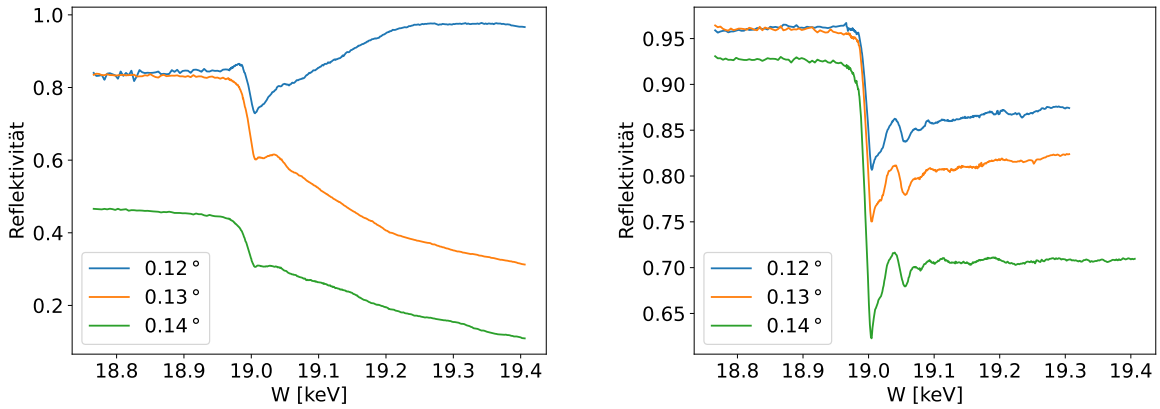

Abbildung 4.4: *ReflEXAFS-Spektren an der Nb-K-Kante für die Proben* $Unbehandelt_5$ *(links) und* $1000C_1$ *(rechts) bei den Winkeln 0.12 °, 0.13 ° und 0.14 °.*

Für beide Proben ist die Nb K-Absorptionskante deutlich erkennbar, wobei sich sowohl die absolute Reflektivität als auch die Feinstruktur oberhalb der Kante mit dem Einfallswinkel verändern. Die Probe $Unbehandelt_5$ zeigt oberhalb der Absorptionskante einen ausgeprägt winkelabhängigen und nicht-monotonen Verlauf der Reflektivität, wobei für verschiedene Einfallswinkel sowohl ansteigende als auch abfallende Intensitätsverläufe beobachtet werden. Im Gegensatz dazu weisen die ReflEXAFS-Spektren der Probe $1000C_1$ einen weniger stark modulierten Intensitätsverlauf auf, und die Feinstrukturoszillationen sind deutlicher ausgeprägt. Die variierenden Intensitätsverläufe der Probe $Unbehandelt_5$ lassen sich durch eine Kombination aus Oberflächenrauheit, struktureller Inhomogenität der Schicht sowie durch Rauheit an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat erklären [112]. Der Vergleich der Feinstrukturen beider Proben zeigt, dass die Feinstruktur der unbehandelten Probe derjenigen der ausgeheizten Probe grundsätzlich ähnelt, jedoch deutlich stärker gedämpft ist, sodass die Oszillationen weniger klar aufgelöst werden. Die XRD-Messungen zeigen, dass die Probe $Unbehandelt_5$ für den NbTiN(111)-Reflex eine mittlere Kristallitgröße von (63.04 ± 0.11) Å aufweist, während für die Probe $1000C_1$ für denselben Reflex eine Kristallitgröße von (598.88 ± 0.25) Å bestimmt wurde. Bei einem maximalen Einfallswinkel von 0.14 ° stammt das ReflEXAFS-Signal aus einer ungefähren maximalen effektiven Tiefe von 45 Å. Für die Probe $Unbehandelt_5$ ist diese effektive Probentiefe somit vergleichbar mit der mittleren Kristallitgröße, sodass die Röntgenstrahlung eine größere Anzahl an Korngrenzen erfasst als bei der Probe $1000C_1$. Eine erhöhte Korngrenzendichte geht mit einer stärkeren strukturellen Unordnung einher und führt zu einer stärkeren Dämpfung der Feinstrukturoszillationen. Zusätzlich können Eigenspannungen in der Dünnschicht zu veränderten Netzebenenabständen beitragen, was sich ebenfalls in der Feinstruktur widerspiegelt. Modifizierte Atomabstände verändern die Interferenzbedingungen der photoelektronischen Wellen und können somit Unterschiede in der Feinstruktur oberhalb der Absorptionskante verursachen, wie es im Energiebereich um etwa 19.1 keV zu sehen ist. Insgesamt unterstützen die ReflEXAFS-Ergebnisse damit die aus den XRD-Messungen gewonnenen Befunde.

4.2.3 Spannungsmessung nach der $\sin^2(\Psi)$-Methode

Neben der einfachen Spannungsanalyse über die Peakposition bei einem einzelnen Diffraktogramm werden für die Proben $Unbehandelt_5$, $900C_2$ und $1000C_2$ die in-plane Normalspannung zusätzlich via der $\sin^2(\Psi)$-Methode bestimmt (vlg. Abschnitt 2.4.3.4). Es wird in diesem Fall nur die (111)-Orientierung betrachtet, da die Amplitude der (200)-Orientierung sehr klein ist und beim Kippen um Ψ diese noch kleiner wird. Die einzelnen Diffraktogramme werden nur bei einem Azimutwinkel $\phi = 0\,^\circ$ gemessen. Der Kippwinkel Ψ senkrecht zur Beugungsebene beträgt maximal $30\,^\circ$, da darüber hinaus die Intensität der Beugungspeaks zu gering wird. Es werden sowohl positive Ψ-Winkel als auch negative gemessen. Da der Probenhalter nur in positive Richtung geneigt werden kann, wird die Probe über den integrierten horizontale Goniometer um $\phi = 180\,^\circ$ gedreht und anschließend in positiver Kipprichtung vermessen. Dies entspricht dann einem Winkelbereich von Ψ zwischen $-30\,^\circ$ bis $30\,^\circ$. Die Integrationszeiten werden für jede Probe so gewählt, dass die Intensität der Beugungspeaks ausreichend groß sind. In jedem Falle beträgt diese Zeit aber mindestens eine Stunde. Abbildung 4.7 zeigt die Diffraktogramme für verschiedene Kippwinkel Ψ der drei Proben. Da bei höheren Kippwinkeln die Peaks zunehmend asymmetrisch werden, wird für jedes Diffraktogramm versucht, ein normales und ein asymmetrisches doppeltes Voigt-Modell anzufitten. Hierbei stehen die beiden Voigt-Profile für die $K_{\alpha 1}$- und $K_{\alpha 2}$-Linie. Dieses führt den *skew*-Parameter ein, der die Asymmetrie des Profils beschreibt. Nach dem Fitten wird anhand des R^2-Wertes entschieden, welches Modell die Daten besser beschreibt. Um bei dem asymmetrischen Profil auf die korrekte Peakposition schließen zu können, muss der *center*-Parameter im Nachgang numerisch bestimmt werden.

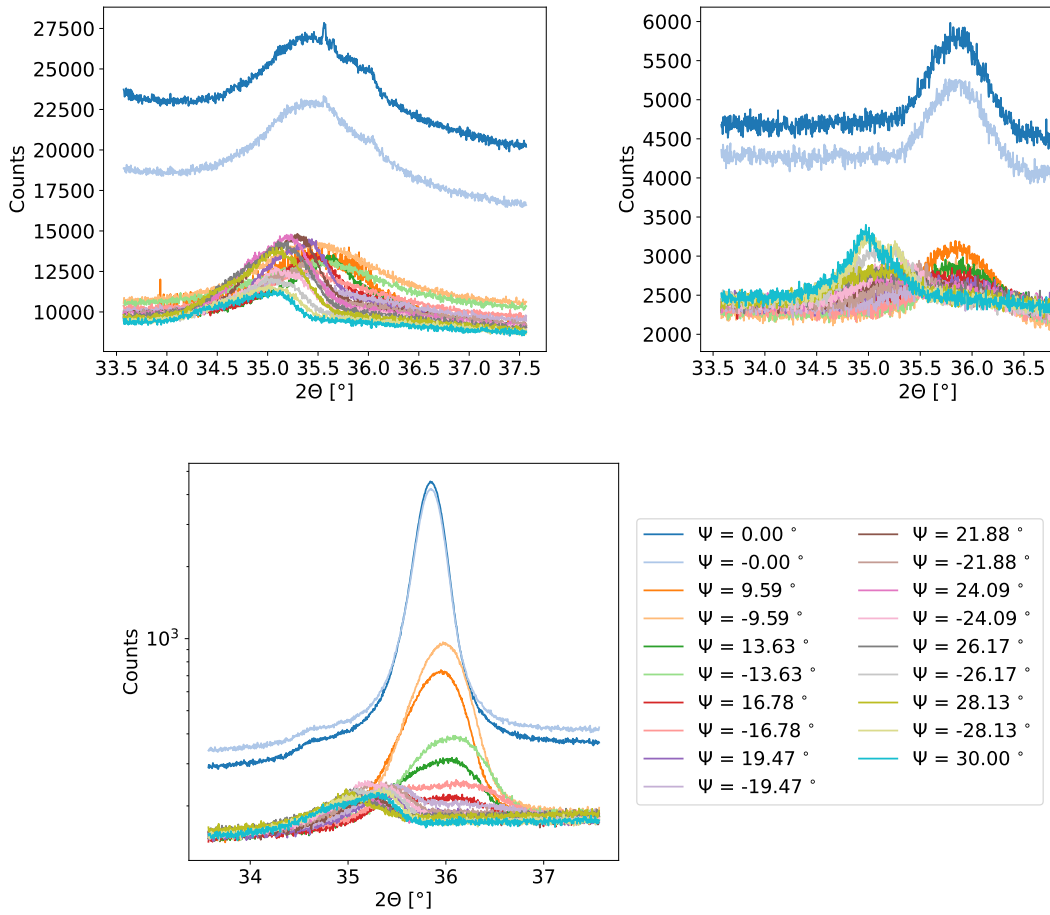

Abbildung 4.5: *Diffraktogramme der NbTiN(111)-Orientierung der Proben $Unbehandelt_5$ (oben links), $900C_2$ (oben rechts) und $1000C_2$ (unten) für verschiedene Kippwinkel Ψ. Das Diffraktogramm der Probe $1000C_2$ ist logarithmisch dargestellt, damit die Peaks für höhere Kippwinkel zu erkennen sind.*

Ausgewählte Fits der verschiedenen Diffraktogramme und deren Fitparameter sind im Anhang A in den Abbildungen A.12-A.14 und den Tabellen A.5-A.7 zu finden. Beim Betrachten der Abbildung 4.7 fallen zwei Aspekte auf: Zum einen fällt bei jeder Probe die Intensität stark ab, sobald diese gekippt wird, und zum anderen sind die Peaks stark asymmetrisch. Der starke Intensitätsabfall lässt sich durch eine starke Textur der Proben erklären. Die meisten Kristallite sind parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Sobald nun die Proben um einen Winkel Ψ gekippt werden, erfüllen diese Kristallite nicht mehr die Bragg-Bedingung, was wiederum zu einem Abfall der Intensität führt. Besonders stark ist dies bei der Probe $1000C_2$ zu erkennen. Hier ist die Kristallitgröße annähernd so groß wie die Schichtdicke. Es existieren also sehr wenige kleinere Kristallite in der Schicht, die bei größeren Kippwinkeln zur Intensität beitragen können. Aus diesem Grund werden die Kurven in der Abbildung logarithmisch dargestellt, um die Peaks bei großen Ψ erkennen zu können. Weiterhin fällt bei dieser Probe auf, dass die einzelnen Peaks deutlich breiter sind als für $\Psi = 0\,°$, was ebenfalls dafür spricht, dass es sich um kleine Kristallite handelt. Die Asymmetrie der Peaks erschwert das Fitten und die Beurteilung der wahren Peakposition, wie es beispielhaft in Abbildung 4.6 zu sehen ist.

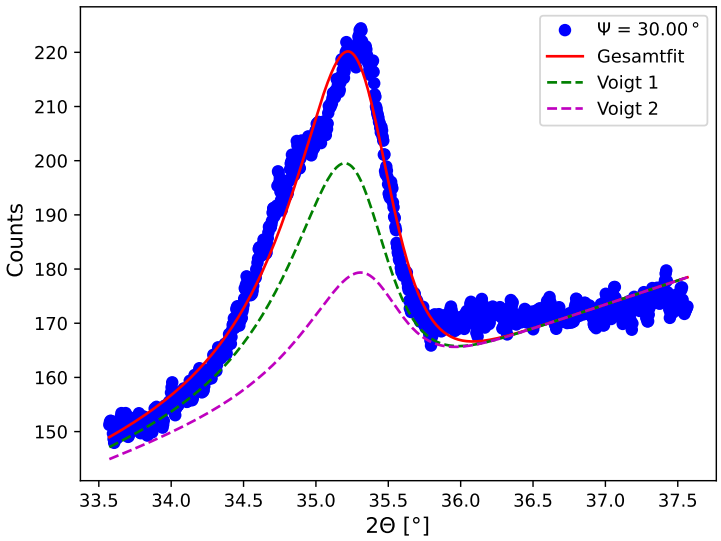

Abbildung 4.6: *Ein beispielhaftes Diffraktogramm für die Probe* $1000C_2$*, das für die Spannungsbestimmung über die* $\sin^2(\Psi)$*-Methode verwendet wird. Voigt 1 repräsentiert die* K_{α_1}*-Linie und Voigt 2 die* K_{α_2}*-Linie.*

Neben der Asymmetrie bildet sich noch eine weitere Schulter bei kleineren Winkeln aus. Dies erschwert zum einen das Fitten mit einem asymmetrischen Voigt-Profil, und zum anderen wird dadurch die genaue Bestimmung der Peakposition für die weitere Auswertung schwierig. Diese Asymmetrie und die Schultern können aus einem Spannungsgradient im Material stammen [113]. In diesem Fall dient der *center*-Parameter weiterhin als Grundlage der Berechnungen, da er meist ein gutes Mittel der verschiedenen Schultern darstellt. Als Nächstes werden aus allen Peakpositionen die Netzebenenabstände berechnet und diese gegen $\sin^2(\Psi)$ aufgetragen.

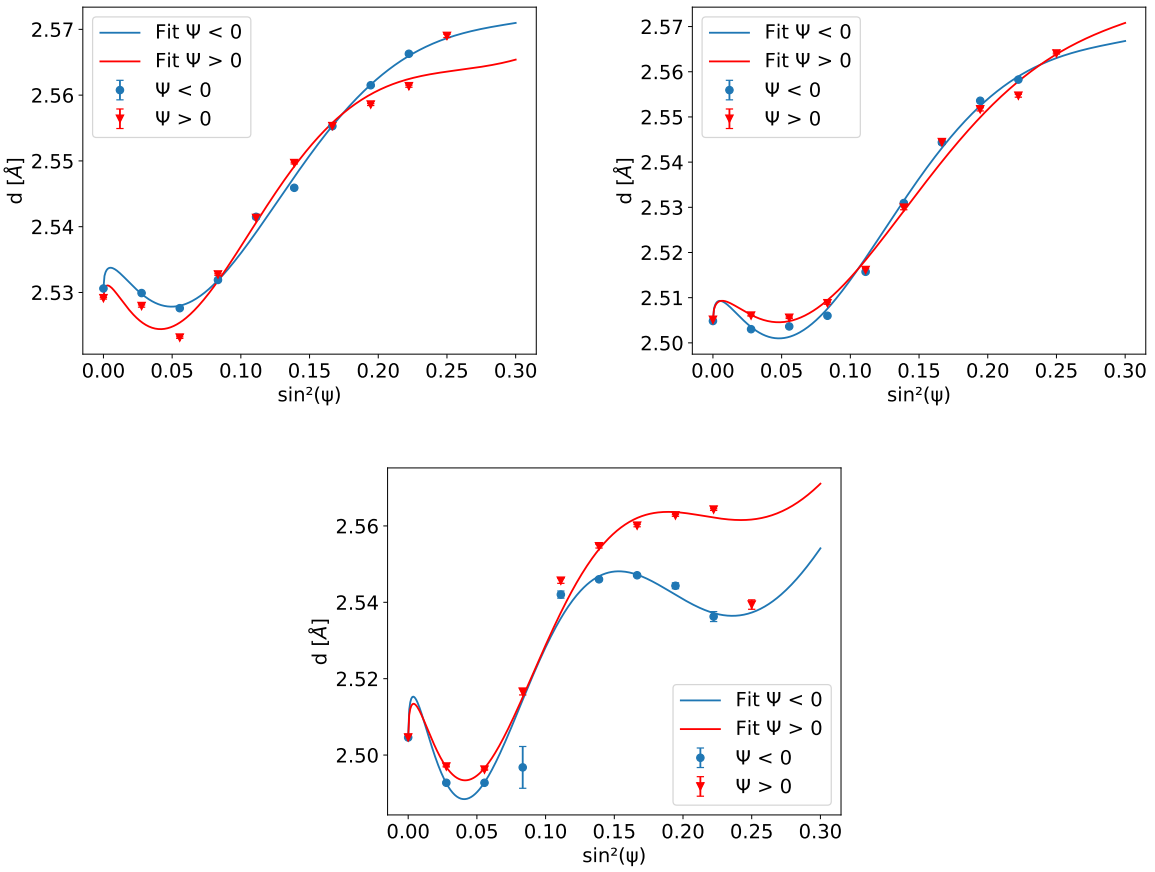

Abbildung 4.7: $\sin^2(\Psi)$*-Plots von den Proben* $Unbehandelt_5$ *(oben links),* $900C_2$ *(oben rechts) und* $1000C_2$ *(unten).*

Abbildung 4.7 zeigt die $\sin^2(\Psi)$-Plots und die dazugehörigen Fits der drei Proben. Die Fitparameter sind im Anhang A in der Tabelle A.8 zu finden. Keine der drei Proben zeigt den erwarteten linearen Verlauf. Stattdessen oszilliert der Netzebenenabstand für aufsteigende Werte von $\sin^2(\Psi)$. Dies deutet, wie schon zuvor in den Diffraktogrammen gesehen, auf eine Textur der Proben hin. Um die Spannungswerte trotzdem abschätzen zu können, wird die Gleichung 2.4.29 um einen Oszillationsterm erweitert:

$$d = m \sin^2(\Psi) + b_d + A_o \sin(k\Psi + \phi). \tag{4.2.1}$$

Hierbei ist A_o die Amplitude der Oszillation, k ein Frequenzfaktor und ϕ die Phasenverschiebung. Weiterhin fällt auf, dass insbesondere für die Probe $1000C_2$ die Datenpunkte für positives und negatives Ψ voneinander abweichen. Dies könnte auf leichte Scherkräfte hindeuten, aber eine wahrscheinlichere Erklärung ist die Ungenauigkeit beim Fitten. Da bei der Probe $1000C_2$ dieser Spannungsgradient und somit auch asymmetrische Beugungspeaks am stärksten auftreten, ist auch hier diese Aufspaltung der Datenpunkte am stärksten zu erkennen. Da über die Simulation bereits ein d_0 gegeben ist, wird die Gleichung 2.4.31 zur Bestimmung von d_0 nicht benötigt. Zur Spannungsberechnung kann die Gleichung 2.4.30 so umgeformt werden, dass anstelle von b_d nur noch d_0 benötigt wird und liefert die Gleichung

$$\sigma = \frac{Ym}{(1+\nu)d_0}. \tag{4.2.2}$$

Tabelle 4.10 zeigt die resultierenden Spannungen. Hierbei stellt σ_+ die Spannungswerte für positives und σ_- für negatives Ψ dar. Es fällt auf, dass die erwähnte Abweichung der Datenpunkte sich auch in den Spannungswerten wiederfindet. So weichen die Spannungswerte für die Probe $1000C_2$ für σ_+ und σ_- stark voneinander ab. Dies ist, wie bereits erwähnt, auf die starke Asymmetrie der Peaks zurückzuführen. Die Spannungswerte der beiden übrigen Proben liegen sehr nah beieinander. Werden diese jetzt aber mit den Spannungswerte aus der einfachen Peakverschiebung verglichen, fällt auf, dass diese sich sehr stark von einander unterscheiden. Für die Probe $Unbehandelt_5$ liefert die Berechnung über die einfache Peakposition eine Spannung von $\sigma = (2.43 \pm 0.01)\,\mathrm{GPa}$, wohingegen die $\sin^2(\Psi)$-Methode eine gemittelte Spannung von $\sigma_\pm = (11.51 \pm 0.55)\,\mathrm{GPa}$ ergibt. Für die Proben $900C_2$ und $1000C_2$ wird die Abweichung zwischen beiden Auswertemethoden noch deutlicher, da die aus der Peakposition bestimmten Spannungen mit zunehmender Wärmebehandlung abnehmen, wohingegen die mittels der $\sin^2(\Psi)$-Methode berechneten Werte ansteigen. Dies ist ein starker Widerspruch der Ergebnisse. Da aber zu erwarten ist, dass beim Ausheizen der Proben und anschließendem langsamen Abkühlen die Spannungen im Material abnehmen, kann davon ausgegangen werden, dass die aus der Peakposition bestimmte Spannungen die physikalisch plausibleren Ergebnisse liefern. Die $\sin^2(\Psi)$-Methode erweist sich bei diesem Probensystem als problematisch, da die Schichtdicke von 60 nm dazu führt, dass die Peaks im Vergleich zum Untergrund generell nur sehr klein sind. Wird nun noch die Textur betrachtet, führt das bei größeren Kippwinkeln dazu, dass die Intensitäten der Peaks noch kleiner ausfallen. In Kombination mit dem Spannungsgradienten kann in dieser Konstellation nicht zuverlässig der Netzebenenabstand bestimmt werden. Dies führt letztendlich zu einer großen Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Spannung. Dennoch liefert die $\sin^2(\Psi)$-Methode wichtige Erkenntnisse über die Struktur, da hier die Textur und die Spannungsgradienten der Proben sichtbar werden.

Tabelle 4.10: *Spannungswerte der $\sin^2(\Psi)$-Methode. σ_+ repräsentiert die Spannungswerte der positiven und σ_- der negativen Kippwinkel.*

	σ_+ [GPa]	σ_- [GPa]
$Unbehandelt_5$	11.68 ± 0.97	11.34 ± 0.52
$900C_2$	17.15 ± 0.37	17.51 ± 0.70
$1000C_2$	23.36 ± 0.98	17.85 ± 0.72

4.3 Untersuchung der Oberflächenrauheit

In diesem Kapitel wird die Oberflächentopographie der NbTiN-Proben untersucht, da diese direkt die Feldemissionseigenschaften beeinflusst. Feldemission ist besonders empfindlich gegenüber lokalen Spitzen und Unebenheiten auf der Oberfläche, die zu lokalen Feldverstärkungen führen können. Die makroskopische Rauheit wird mit einem optischen Profilometer (OP) analysiert, während die mikroskopische Rauheit mithilfe eines Rasterkraftmikroskops untersucht wird. Die Wahl dieser Methoden erlaubt es, sowohl großflächige Welligkeiten als auch nanometergenaue Oberflächenunregelmäßigkeiten zu erfassen. Die genauen lateralen und vertikalen Auflösungen der beiden Verfahren werden im Verlauf des Kapitels beschrieben. Die gemessenen Topographiedaten werden mit *Gwyddion* [114] vorverarbeitet. Dabei erfolgt zu-

nächst eine Ebenenkorrektur. Anschließend wird ein polynomialer Untergrund angepasst und subtrahiert. Zusätzlich wird eine zeilenweise Hintergrundkorrektur durchgeführt, um scanrichtungsbedingte Artefakte zu minimieren.

4.3.1 Messungen mit dem OP

Das verwendete OP besitzt eine laterale Auflösung von 2 µm und eine vertikale Auflösung von 3 nm. Pro Probe werden drei verschiedene Flächen mit jeweils 1 mm^2 gemessen und über die ermittelten Rauheitswerte gemittelt.
Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft die Proben $Unbehandelt_5$, $900C_1$ und $1000C_1$ im Vergleich. Die Oberflächen aller drei Proben sehen homogen aus und zeigen keine Struktur. Nur bei der Probe $1000C_2$ ist im ersten Quadranten eine größere Spitze zu erkennen. Weitere Oberflächen sind in Abbildung A.15 im Anhang A zu finden.

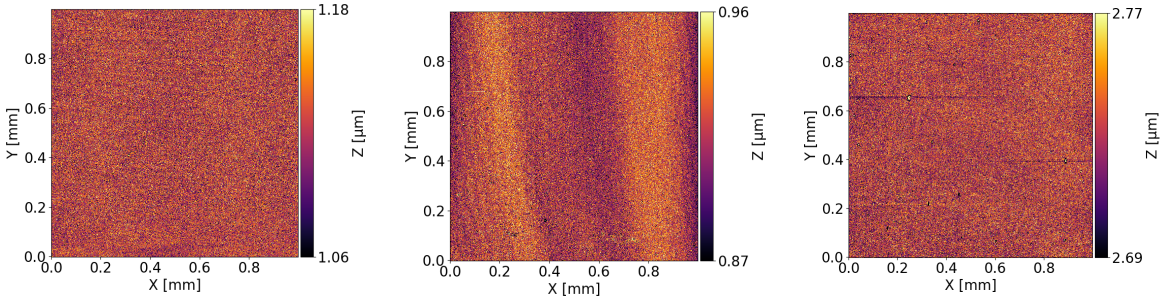

Abbildung 4.8: *Oberflächentopographie mittels OP der Proben* $Unbehandelt_5$ *(links),* $900C_1$ *(mitte) und* $1000C_1$ *(rechts).*

Um die Topographie besser zu charakterisieren, wird der Rauheitsparameter $R_{z,i}$ entlang der X- oder Y-Richtung gemittelt und jeweils entlang der orthogonalen Richtung dargestellt. Abbildung 4.9 zeigt die entlang der Y-Richtung gemittelten $R_{z,i}$-Werte aller unbehandelten und behandelten Proben. Zwischen den unbehandelten Proben treten deutliche Unterschiede auf, während sich die behandelten Proben hinsichtlich ihrer Rauheitsverteilungen stark ähneln. Die Probe $Unbehandelt_1$ weist im Mittel geringere Rauheitswerte auf als die übrigen unbehandelten Proben, wohingegen $Unbehandelt_5$ deutlich über dem Durchschnitt liegt. In nahezu allen Proben treten lokale Maxima der $R_{z,i}$-Verteilung auf. Auffällig ist, dass diese Spitzen bei den behandelten Proben häufiger ausgeprägt sind. Zwischen den bei 900 °C und 1000 °C ausgeheizten Proben ist jedoch kein signifikanter Unterschied erkennbar.

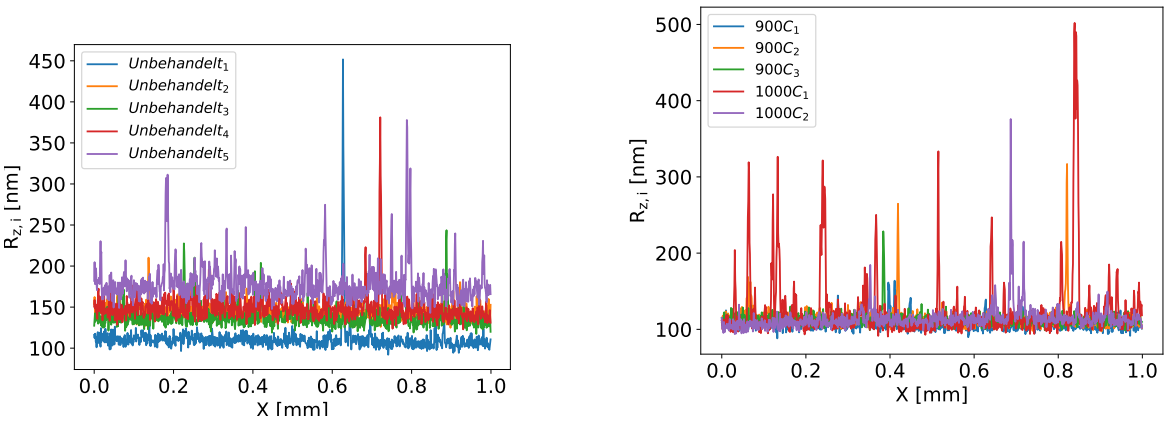

Abbildung 4.9: *Entlang der Y-Richtung gemittelte $R_{z,i}$-Werte der unbehandelten (links) und behandelten Proben (rechts). Es ist jeweils nur eine Messung drei Flächen pro Probe dargestellt.*

Da die beobachteten Rauheitsspitzen prinzipiell sowohl Schichtdefekte als auch Partikel sein können, kann eine 3D-Ansicht der Oberflächen erstellt werden, die einen weiteren Blickwinkel auf die Oberflächenbeschaffenheit gibt. Abbildung 4.10 zeigt beispielhaft die Oberflächen der Proben $Unbehandelt_5$ und $1000C_1$. Die 3D-Darstellung zeigt eine ausgeprägte, unregelmäßige Oberflächenmorphologie mit kuppenartigen Erhebungen und Vertiefungen. Aufgrund der lateralen Auflösung der OP-Messung von etwa 1 µm ist eine eindeutige Zuordnung dieser Strukturen zu einzelnen Kristalliten jedoch nicht möglich. Die beobachteten Merkmale sind daher als topographische Höhenvariationen der Schichtoberfläche zu interpretieren. Im Vergleich der unbehandelten mit der behandelten Probe ist gut zu erkennen, dass nach der Wärmebehandlung deutlich mehr Täler auftreten. Diese Täler sind zum Teil einige Mikrometer tief, was deutlich tiefer ist, als die NbTiN/AlN-Schicht dick ist. Das deutet darauf hin, dass es sich um Defekte im Siliziumsubstrat handelt und die Wärmebehandlung dafür sorgt, dass sich die Schicht in diesen Defekten setzt und sich somit ein Tal bildet. Bei den Spitzen handelt es sich möglicherweise um Staubpartikel, die sich vor oder auch während der Messung auf der Oberfläche abgelagert haben, oder um Rückstände von Ethanol nach der Reinigung. Diese beeinflussen den endgültigen R_z-Wert jedoch nur gering, da ihre Anzahl im Vergleich zur restlichen Oberfläche sehr niedrig ist. Bei den behandelten Proben wirkt sich dagegen vor allem die Anzahl der Täler auf den R_z-Wert aus.

Abbildung 4.10: *3D-Ansichten der Oberfläche der Proben $Unbehandelt_5$ (links) und $1000C_1$ (rechts).*

Aus drei verschiedenen gemessenen Flächen pro Probe werden nun für jede Probe die Mittelwerte R_a und R_z bestimmt und sind in Tabelle 4.11 zu finden. Wie es in Abbildung 4.9 zu erkennen ist, sind die Rauheitswerte für die unbehandelten Proben bei $Unbehandelt_1$ am geringsten und bei $Unbehandelt_5$ am höchsten. Somit ergeben sich für die unbehandelten Proben die durchschnittlichen Rauheitswerte von $\bar{R}_{a,U} = (20.3 \pm 2.9)\,\mathrm{nm}$ und $\bar{R}_{z,U} = (143.1 \pm 20.9)\,\mathrm{nm}$. Die Rauheitswerte für die behandelten Proben sind deutlich geringer als die der unbehandelten Proben. Der große Fehler für R_z bei der Probe $1000C_2$ stammt, wie in den Abbildungen 4.9 und 4.10 zu sehen ist, von der großen Anzahl von Tälern in der Schicht. Für die Proben, die bei 900 °C ausgeheizt wurden, ergeben sich Durchschnittswerte von $\bar{R}_{a,900} = (16.3 \pm 0.3)\,\mathrm{nm}$ und $\bar{R}_{z,900} = (113.1 \pm 1.1)\,\mathrm{nm}$, und für die 1000 °C-Proben ergeben sich $\bar{R}_{a,1000} = (14.9 \pm 1.0)\,\mathrm{nm}$ und $\bar{R}_{z,1000} = (109.7 \pm 0.6)\,\mathrm{nm}$.

Tabelle 4.11: *Oberflächenrauheiten aller Proben. Die einzelnen Rauheiten sind jeweils Mittelwerte über drei gemessene Flächen von je 1* mm^2.

	R_a [nm]	R_z [nm]
$Unbehandelt_1$	16.0 ± 0.5	111.0 ± 10.3
$Unbehandelt_2$	20.9 ± 0.6	147.0 ± 13.5
$Unbehandelt_3$	19.9 ± 0.7	139.3 ± 17.6
$Unbehandelt_4$	20.5 ± 0.7	144.6 ± 12.6
$Unbehandelt_5$	24.1 ± 1.2	173.4 ± 22.6
$900C_1$	15.9 ± 0.6	114.1 ± 14.7
$900C_2$	16.6 ± 1.6	111.9 ± 16.8
$900C_3$	16.3 ± 0.5	113.4 ± 8.4
$1000C_1$	14.2 ± 1.3	109.3 ± 44.8
$1000C_2$	15.6 ± 0.5	110.1 ± 13.1

Zusammengefasst zeigt sich, dass die Wärmebehandlung der Proben die makroskopische Oberflächenrauheiten deutlich reduziert. Der Mittenrauwert R_a ist gegenüber den bei 900 °C behandelten Proben um 19.7 % und gegenüber den bei 1000 °C behandelten Proben um 26.7 % reduziert. Die Rauheit R_z wird bei 900 °C um 20.9 % und bei 1000 °C um 23.3 % verringert. Dieses Verhalten ist erwartbar, da hohe Temperaturen die Diffusion von Atomen anregen und dadurch Prozesse wie die Minimierung der Oberflächenenergie oder das Kristallitwachstum ermöglichen [115–117]. Gleichzeitig ist zu berücksichtigen, dass bei hohen Temperaturen auch Koaleszenzprozesse auftreten können. Dabei können sich lokal zusammenhängende Bereiche der Schicht ausbilden, während andere Regionen teilweise entnetzen und nicht mehr vollständig vom Schichtmaterial bedeckt sind. In solchen Fällen kann es trotz einer Reduktion der mittleren Rauheitskennwerte lokal zu höheren Kristallitstrukturen kommen. Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Rauheitsänderung zu einem einzelnen Mechanismus ist daher nicht möglich [118].

4.3.2 Messungen mit dem AFM

Bei dem verwendeten AFM handelt es sich um das Thorlabs EDU AFM. Der Hersteller gibt keine genauen Daten für die Auflösung des AFMs bekannt, da diese stark von der Aufbaugenauigkeit und der Justage abhängt. Allerdings wird angegeben, dass laterale Strukturen von 10 nm Breite und vertikale Strukturen von 1 nm bis 5 nm unterschieden werden können. [69]. Jede Messung umfasst eine Fläche von 20 µm·20 µm mit einer Auflösung von 500·500 Pixeln. Für alle Proben wurden jeweils zwei Flächen punktuell und ergänzend untersucht; ausgenommen sind die Proben $900C_1$ und $1000C_1$.

Abbildung 4.11 zeigt beispielhaft die AFM-Messungen der Proben $Unbehandelt_3$, $900C_2$ und $1000C_2$. Im Anhang A in den Abbildungen A.16 und A.17 sind die AFM-Messungen der restlichen Proben zu finden. Wie zu erkennen ist, besitzen die Proben generell eine sehr glatte defektarme Oberfläche. Vereinzelt sind, wie bei $900C_2$, Kontaminationen mit einer lateralen Größe von <1 µm zu erkennen. Diese Kontaminationen weisen einen Höhenunterschied von bis zu 20 nm auf. In der AFM-Aufnahme von $1000C_2$ sind zahlreiche punktförmige Erhebungen auf der Probenoberfläche zu erkennen. Diese Flecken verteilen sich gleichmäßig über die gesamte Messfläche und weisen Höhenunterschiede von bis zu etwa 15 nm auf. Zusätzlich sind, wie bei $900C_2$, vereinzelt größere Punkte mit einem Höhenunterschied von 25 nm zu sehen.

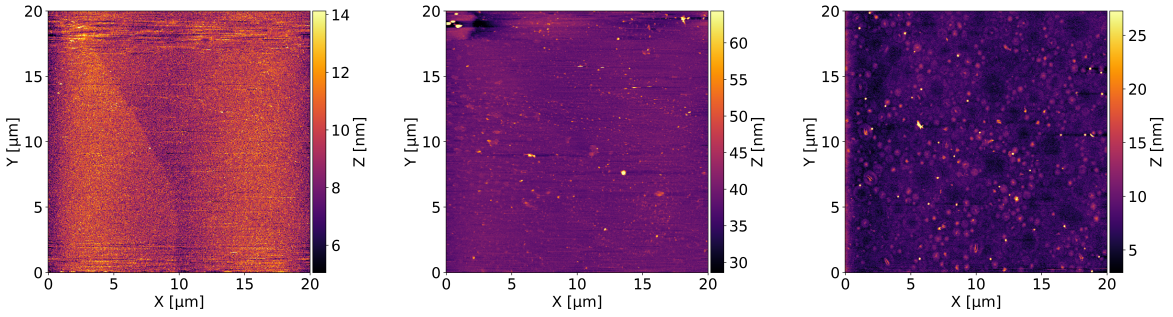

Abbildung 4.11: *Oberflächentopographie mittels AFM der Proben* $Unbehandelt_3$ *(links),* $900C_2$ *(mitte) und* $1000C_2$ *(rechts).*

Aber nicht nur die Oberfläche von $1000C_2$ weist diese Art von Flecken auf. Auch bei der Probe $Unbehandelt_1$ sind diese Flecken erkennbar. Um festzustellen, ob diese Flecken nur eine lokale Erscheinung sind, sind an vier verschiedenen Orten auf der Probe AFM-Messungen durchgeführt worden. Jede Messung weist eine ähnliche Anzahl von Flecken auf, wie sie beispielhaft in Abbildung 4.12 zu sehen ist.

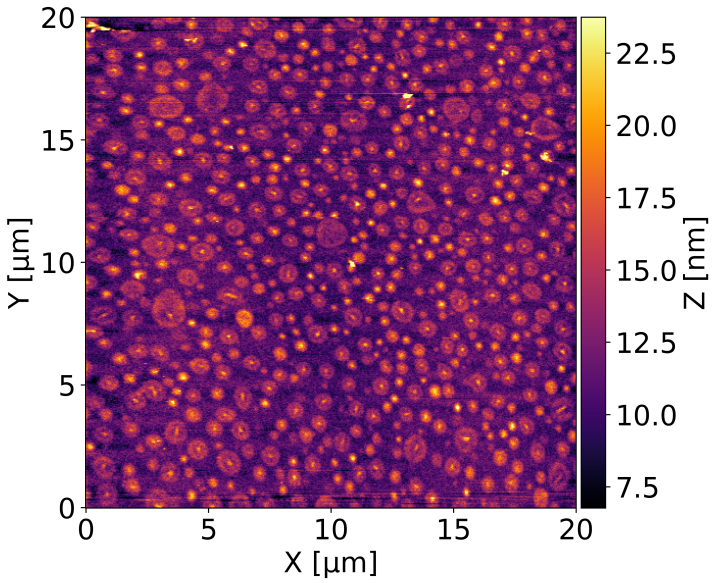

Abbildung 4.12: *AFM-Messung der Oberfläche von Probe $Unbehandelt_1$. Es sind deutlich die homogen verteilten Flecken zu erkennen.*

Verschmutzungen auf der Oberfläche, beispielsweise durch Ethanolreste, sollten sich im SEM durch einen deutlichen Kontrast vom umgebenden Substrat unterscheiden. Um dies zu überprüfen, wurde eine Kontrollmessung durchgeführt, bei der Ethanol auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend im SEM untersucht wurde. Die entsprechende Aufnahme ist in Abbildung A.18 im Anhang A dargestellt. Dort sind die Ethanolrückstände als helle, schlierenartige Strukturen klar erkennbar. Im Vergleich dazu zeigt die in Abbildung 4.13 dargestellte Oberfläche keine derartigen Kontrastmerkmale, sondern eine homogene und glatte Struktur. Es ist daher unwahrscheinlich, dass die beobachteten Strukturen auf Ethanolrückstände zurückzuführen sind. Außerdem ist die Probe $Unbehandelt_1$ auf die selbe Art und Weise gereinigt worden, wie alle anderen Proben und befand sich unter anderem mit $Unbehandelt_5$ im selben Ethanolbad. Diese Proben zeigen aber keine Flecken in den AFM-Messungen. Zudem werden die nassen Proben mit ionisiertem Stickstoff abgeblasen. Dies sollte dazu führen, dass aus symmetrischen runden Flecken Schlieren werden, was jedoch nicht der Fall ist. Das deutet darauf hin, dass die Flecken unter der Schicht, also auf dem Wafer, sitzen. Eine EDX-Tiefenprofilierung erlaubt eine Untersuchung der Kohlenstoffkonzentration im Material. Nach Gleichung 2.5.1 wird zunächst die Eindringtiefe R_p der Elektronen in die NbTiN-Schicht abgeschätzt. Auf dieser Grundlage werden EDX-Spektren gemessen, die sowohl den oberflächennahen Bereich als auch die Übergangszone zwischen Wafer und Schicht abdecken. Hierfür wird für die molare Masse A von $Nb_{0.75}Ti_{0.25}N$ ein Wert von 95.65 $\frac{g}{mol}$ und eine effektive Ordnungszahl von $Z_{eff} = 22$ angenommen. Damit die Peakintensitäten aussagekräftig sind, werden diese mit der Eindringtiefe normiert. Die Normierung der Peakintensitäten auf R_p dient der Korrektur des unterschiedlichen angeregten Volumens bei verschiedenen Messbedingungen. Da die erzeugte Röntgenintensität proportional zum Anregungsvolumen ist, ermöglicht diese Normierung eine quantitative Bewertung der Konzentrationsänderungen entlang der Schichttiefe. Die normierten EDX-Spektren sind im Anhang A in Abbildung A.19 zu sehen. Über die komplette Schichtdicke hinweg bleibt in diesen Auftragungen die Intensität des Kohlenstoff-Peaks konstant. Erst wenn R_p die NbTiN- und AlN-Schichtdicke überschreitet, steigt die Intensität stark an, während gleichzeitig die Intensität des Stickstoffs-

und Titan-Peaks annähernd gleich bleibt. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich bei den Flecken um Verschmutzungen des Wafers handelt, auf welche die AlN- und NbTiN-Schicht aufgetragen wurde.
Röntgenstrahlen können beim Durchwandern des Materials selbst absorbiert werden. Da die C-K_α-Linie mit 278 eV eine sehr geringe Energie besitzt, wird ein erheblicher Teil vom Material wieder absorbiert. Um diese Selbstabsorption zu korrigieren, wird mithilfe des Absorptionslängenrechners in CXRO [109, 110] für $Nb_{0.75}Ti_{0.25}N$ die energieabhängige Absorptionslänge berechnet. Bei einer Energie von 278 eV beträgt diese nur 62 nm und ist somit kleiner als die Dicke des Schichtsystems von 75 nm. Über Gleichung 2.5.2 kann dann die Intensität korrigiert werden. Da angenommen wird, dass sich die Kohlenstoffverunreinigung nur auf der Oberfläche der Schicht und zwischen dem Substrat und der Schicht befindet, werden alle Spektren, deren Eindringtiefe kleiner als die gesamte Schichtdicke ist, mit dem gleichen Wert für den zurückgelegten Weg im Material korrigiert. Da nur der Kohlenstoffpeak interessant ist, ist auch nur dieser auf der rechten Seite in Abbildung 4.13 dargestellt. Durch die Korrektur der Selbstabsorption wird der Unterschied in der Intensität noch einmal deutlicher. Zum besseren Vergleich wird zusätzlich bei einer sauberen Probe, in diesem Fall $Unbehandelt_5$, eine EDX-Tiefenprofilierung auf einer gleich großen Fläche durchgeführt. Das Ergebnis ist im Anhang A in Abbildung A.20 zu sehen. Hier verdoppelt sich die Intensität des Kohlenstoff-Peaks, sobald die Schicht durchdrungen wird. Das Verhalten des Kohlenstoff-Peaks in der Referenzprobe $Unbehandelt_5$ ist konsistent mit einer sauberen Oberfläche. Im Gegensatz dazu deuten die höheren Kohlenstoffanteile und Gesamtintensitäten bei $Unbehandelt_1$ und $1000C_2$ auf eine kontaminierte Substrat-Oberfläche hin, auf der die NbTiN-Schichten deponiert wurden.

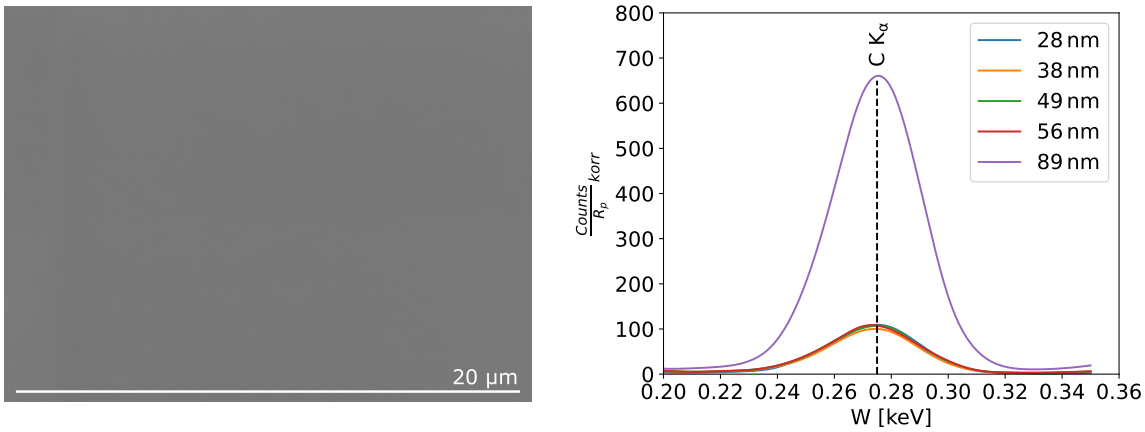

Abbildung 4.13: *SEM-Aufnahme der Oberfläche von Probe $Unbehandelt_1$ auf der Größenskala der AFM-Messungen (links). Die EDX-Tiefenprofilierung der Probe $Unbehandelt_1$ zeigt, dass der Kohlenstoffanteil unterhalb der NbTiN-Schichtdicke annähernd konstant bleibt und oberhalb davon stark ansteigt (rechts). Die dargestellte Kurve basiert auf einer Spline-Interpolation.*

Aus den Topographiedaten der AFM-Messungen lassen sich anschließend die Rauheitsparameter R_a und R_z bestimmen, welche in Tabelle 4.12 zu finden sind. Die bestimmten Rauheiten R_a decken sich mit den gemessenen Rauheiten der unbehandelten Proben in [34] und liegen bei ca. (1.0 ± 0.2) nm für R_a und ca. (6.0 ± 2.5) nm für R_z. Die Proben, die bei 900 °C ausgeheizt wurden, zeigen ähnliche Rauheitswerte, während die Werte für Probe $900C_2$ aufgrund der Verschmutzungen auf der Oberfläche leicht erhöht sein können. Die Proben $Unbehandelt_1$ und $1000C_2$ zeigen aufgrund der Verunreinigungen erhöhte Werte für R_a und R_z. Durch das Setzen einer Maske über die Topographiebilder können die Flecken herausgefiltert und nur

nicht betroffene Bereiche für die Rauheitsbestimmung berücksichtigt werden. Dies führt zu einer Reduzierung von R_a für Probe $Unbehandelt_1$ von (1.8 ± 0.2) nm zu (1.1 ± 0.1) nm und für $1000C_2$ von (1.5 ± 0.2) nm zu (1.1 ± 0.2) nm. R_z reduziert sich für Probe $Unbehandelt_1$ von (10.8 ± 1.4) nm zu (5.9 ± 0.7) nm und für Probe $1000C_2$ von (10.6 ± 1.9) nm zu (5.7 ± 0.8) nm. Die Ergebnisse der AFM-Messung zeigen, dass keine eindeutige Aussage über die Entwicklung der mikroskopischen Rauheit getroffen werden kann. Sowohl unbehandelte als auch behandelte Proben zeigen ähnliche Rauheitswerte ohne eindeutig erkennbaren Trend. Für eine genauere Aussage müssten mehr behandelte Proben der gleichen Ausheiztemperatur vermessen werden. Allerdings deuten die Messergebnisse darauf hin, dass sich die Rauheiten nicht substantiell durch eine Wärmebehandlung verändern, wie es beispielsweise in [119] gezeigt wurde.

Tabelle 4.12: *Gemittelte Rauheitswerte R_a und R_z der NbTiN-Proben aus den AFM-Messungen.*

Probe	R_a [nm]	R_z [nm]
$Unbehandelt_1$	1.1 ± 0.1	5.9 ± 0.7
$Unbehandelt_2$	0.8 ± 0.2	5.6 ± 0.7
$Unbehandelt_3$	1.1 ± 0.1	6.4 ± 0.6
$Unbehandelt_4$	1.2 ± 0.1	7.1 ± 1.0
$Unbehandelt_5$	1.0 ± 0.1	7.2 ± 1.1
$900C_2$	1.2 ± 0.5	8.3 ± 2.8
$900C_3$	0.7 ± 0.1	4.2 ± 0.6
$1000C_2$	1.1 ± 0.2	5.7 ± 0.8

4.4 Untersuchung der Feldemissionseigenschaften von NbTiN

In diesem Kapitel werden die Feldemissionseigenschaften der NbTiN-Proben untersucht. Hierfür wird zunächst mittels UPS die Austrittsarbeit Φ_{NbTiN} bestimmt, um genauere Aussagen bei der Analyse der Feldemissionsdaten zu ermöglichen. Anschließend werden die Proben in das FESM eingebaut und vermessen.

4.4.1 Bestimmung der Austrittsarbeit von NbTiN

Da die Fowler-Nordheim-Gleichung, wie sie in Gleichung 2.2.8 steht, viele unbekannte Parameter enthält, kann das Fitten der Daten zu nicht konsistenten Beschreibungen der Messdaten führen. Die Parameter für die effektive Emissionsfläche und für den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor können nicht vorgegeben werden, da diese sich von Messpunkt zu Messpunkt verändern können. Anders sieht es für die Austrittsarbeit aus. Hier kann ein globaler Wert angegeben werden, der das Fitten von drei unbekannten Variablen auf Zwei reduziert. Allerdings ist die Austrittsarbeit für NbTiN bisher noch nicht bekannt. Aus diesem Grund wird versucht mithilfe von UPS Messungen die Austrittsarbeit für NbTiN zu bestimmen.
Hierfür wird das Photoelektronenspektrometer der Arbeitsgruppe Prof. Olthof an der Bergischen Universität Wuppertal genutzt [120]. Als UV-Quelle wird eine Heliumgasentladungslampe verwendet, wobei die He-I-Linie (21.22 eV) als Anregungsenergie dient. Es wird eine Passenergie von 2 eV und eine Biasspannung von -8 V gewählt. Die Fermikante des Spektrometers ist im Vorfeld auf 0 eV kalibriert worden, weshalb für die Umrechnung der kinetischen Energie zur Bindungsenergie W_B direkt Gleichung 2.6.1 benutzt werden kann. Abbildung

4.14 zeigt die Fermikante der Kalibrationsmessung an einer Gold-, Silber- und Kupfer-Probe und den Sekundärelektronenpeak der verwendeten Goldprobe. Für alle drei Proben liegt die Fermikante bei einer Bindungsenergie von 0 eV. Außerdem wird aus dem Goldspektrum die Austrittsarbeit der gereinigten Gold-Oberfläche bestimmt. Die Sekundärelektronen-Cut-off-Energie beträgt $W_{Cut} = (16.09 \pm 0.10)$ eV, woraus eine Austrittsarbeit für die Goldprobe von $\Phi_{Au} = (5.13 \pm 0.10)$ eV resultiert. Laut Literatur besitzt Gold eine Austrittsarbeit zwischen 5.2 eV und 5.5 eV [86, 121]. Somit liegt Φ_{Au} unter Berücksichtigung des Fehlers im unteren Bereich der Literaturwerte.

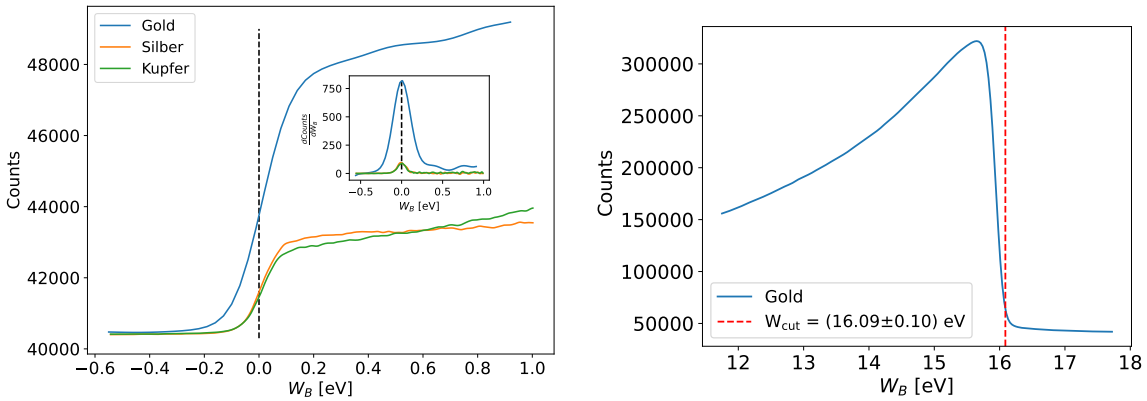

Abbildung 4.14: *Fermikante der Gold-, Silber- und Kupfer-Proben, die für die Kalibration des Spektrometers genutzt werden (links) und Sekundärelektronenpeak der Goldprobe mit eingezeichnetem W_{Cut} (rechts). Das Inset zeigt die erste Ableitung der Spektren im Bereich der Fermikante zur präziseren Bestimmung der Kantenposition.*

Aus zeitlichen Gründen wurden nur für die Proben $Unbehandelt_5$, $900C_2$ und $1000C_2$ jeweils zwei UPS-Spektren aufgenommen und anschließend zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst. Die Proben sind im Vorfeld an Luft mit Ethanol gereinigt worden. Eine Reinigung unter UHV-Bedingungen war nicht möglich, da die dafür notwendige Ausstattung am Messplatz nicht vorhanden war. Damit kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Oberfläche mit organischen und anorganischen Verbindungen kontaminiert ist, was wiederum zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Austrittsarbeit führen kann. Ein längerer Aufenthalt im Vakuum kann bereits unter UHV-Bedingungen zur Adsorption von Restgasmolekülen auf der Oberfläche führen. Die gebildeten Adsorbatschichten erzeugen elektrische Dipole, welche das Oberflächenpotential und damit das Vakuumniveau verschieben. In der Folge kann sich W_{Cut} verändern, was typischerweise zu einer Verringerung der gemessenen Austrittsarbeit führt [86, 122]. Anhand der Fermikante kann abgeschätzt werden, inwiefern die Probe kontaminiert ist. In diesem Fall ist die Fermikante für eine leitende Probe bei 0 eV gut zu erkennen. Bei Isolatoren oder einer Probenaufladung ist die Kante hingegen nicht klar messbar. Unter diesen Bedingungen kann sich die Fermikante verschieben oder sogar ganz verschwinden und ist somit nicht verwertbar [123, S. 45]. Abbildung 4.15 zeigt die UPS-Spektren der drei Proben im Bereich von 0 eV. Das Spektrum der Probe $900C_2$ weist einen schwach ausgeprägten Fermi-Kante nahe 0 eV auf. Obwohl die Step-Höhe mit ca. 350 Counts vergleichsweise gering ist, ist der monotone Übergang erkennbar und erlaubt eine Referenzierung des Ferminiveaus. Die Probe $Unbehandelt_5$ zeigt hingegen keine eindeutige Fermi-Kante. Im Energiebereich zwischen -0.8 eV und 0.2 eV ist zwar ein leichter Intensitätsanstieg zu erkennen, dieser ist jedoch nicht monoton und kann daher nicht eindeutig als Fermi-Kante interpretiert werden. Für die Probe $1000C_2$ ist kein Fermi-Kanten-ähnlicher Übergang erkennbar. Dies weist dar-

auf hin, dass die oberflächennahe Region dieser Proben nicht klar metallisch dominiert ist, was beispielsweise auf Oberflächenoxidation, Adsorbate oder strukturelle Inhomogenitäten zurückzuführen sein kann.

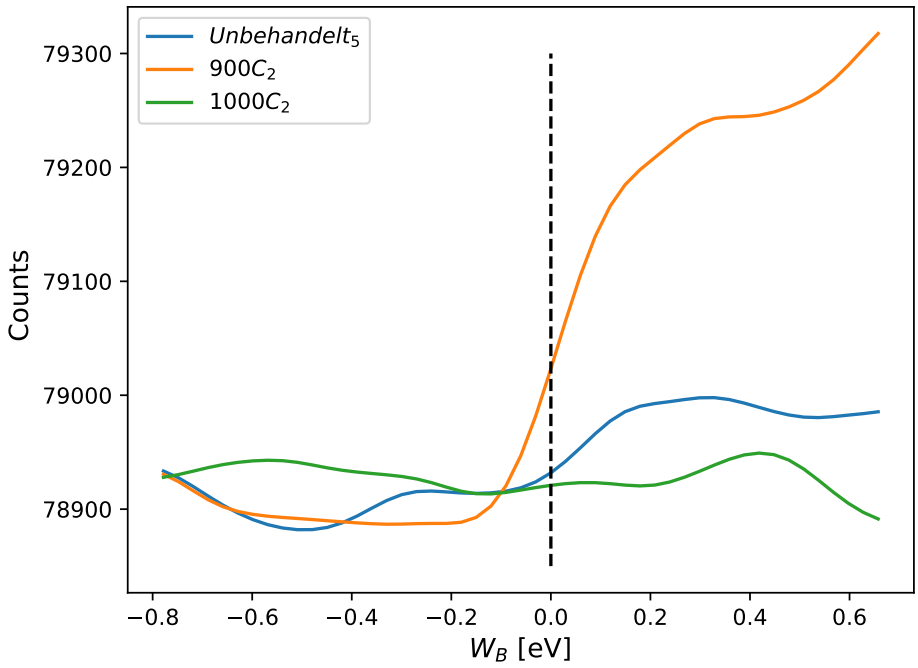

Abbildung 4.15: *Fermikanten der Proben* $Unbehandelt_5$, $900C_2$ *und* $1000C_2$ *bei* $W_B = 0\,eV$.

Abbildung 4.16 zeigt die kompletten UPS-Spektren der drei Proben. Der W_{Cut}-Wert, der für die Bestimmung der Austrittsarbeit verwendet wird, ist jeweils eingezeichnet. W_{Cut} der Probe $1000C_2$ ist im Vergleich zu dem der anderen beiden Proben deutlich größer. In Kombination mit der fehlenden Fermikante kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche soweit kontaminiert ist, dass die daraus resultierende Austrittsarbeit deutlich von der tatsächlichen Austrittsarbeit von NbTiN abweicht. Allerdings sind die Sekundärelektronen-Cut-off-Energien der Proben $Unbehandelt_5$ und $900C_2$ sehr ähnlich. Die Valenzbandspektren der drei NbTiN-Proben zeigen keine ausgeprägte Struktur, sondern weitgehend glatte Intensitätsverläufe für Bindungsenergien im Bereich von etwa 5 bis 12 eV. Dieses Verhalten ist typisch für Übergangsmetallnitride, deren Valenzband vor allem durch breite Nb-4d-Bänder geprägt wird [124]. Da für die weitere Auswertung primär die Austrittsarbeit von Interesse ist, wird im Folgenden nicht näher auf die Valenzbandstruktur eingegangen.

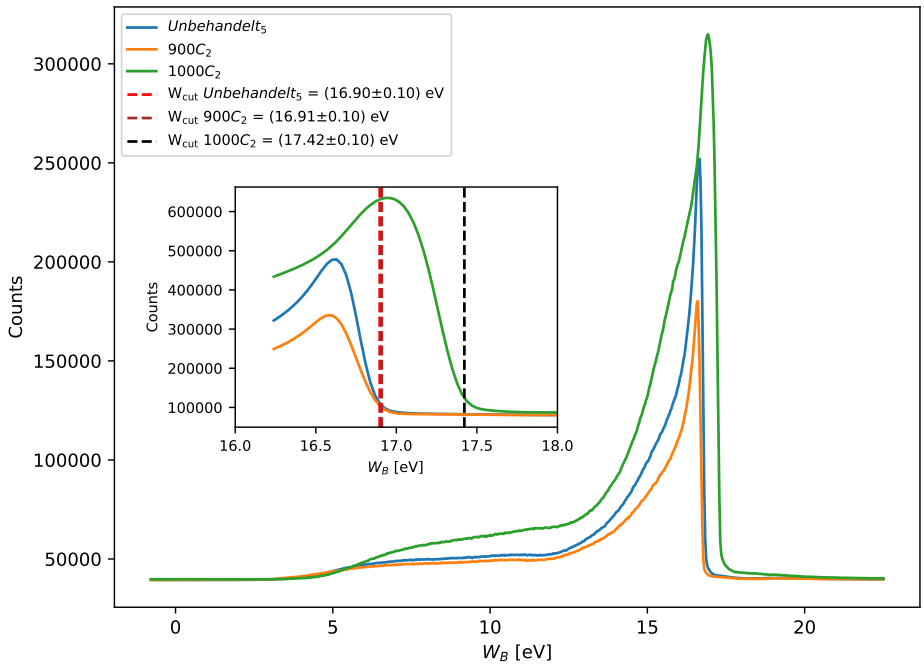

Abbildung 4.16: *UPS-Spektren der Proben $Unbehandelt_5$, $900C_2$ und $1000C_2$. Die Sekundärelektronen-Cut-off-Energie wird über den Schnittpunkt der Basislinie mit der Tangente des Sekundärelektronenpeaks bestimmt.*

Die aus den Spektren bestimmten Sekundärelektronen-Cut-off-Energien werden genutzt, um die Austrittsarbeiten der NbTiN-Proben zu bestimmen. Diese sind in Tabelle 4.13 zu finden. Die Austrittsarbeiten der Proben $Unbehandelt_5$ und $900C_2$ ähneln sich sehr stark, wohingegen die der Probe $1000C_2$ deutlich geringer ist. Da eine Austrittsarbeit von $(3.80\pm0.14)\,\mathrm{eV}$ auch hinsichtlich der anderen beiden Ergebnisse sehr niedrig scheint, kann hier von einer starken Kontamination der Probenoberfläche ausgegangen werden. Dies bestätigt auch die fehlende Fermikante der Probe $1000C_2$. Aus diesem Grund wird dieser Wert nicht weiter berücksichtigt. Somit lässt sich die Austrittsarbeit Φ nur über die anderen beiden Proben ermitteln und ergibt $\Phi_{NbTiN} = 4.32 \pm 0.07\,\mathrm{eV}$.

Tabelle 4.13: *W_{Cut} und die daraus berechnete Austrittsarbeit für die Proben $Unbehandelt_5$, $900C_2$ und $1000C_2$*

	$W_{Cut} \pm 0.10$ [eV]	$\Phi \pm 0.10$ [eV]
$Unbehandelt_5$	16.90	4.32
$900C_2$	16.91	4.31
$1000C_2$	17.42	3.80

Einerseits bestätigen sich die beiden Proben gegenseitig, aber andererseits fehlt eine in-situ Oberflächenreinigung vor der Messung. Da selbst wenige Stunden im Hochvakuum die Austrittsarbeit beeinflussen können [86], ist stark davon auszugehen, dass auch hier die Oberflächen kontaminiert sind und somit sich die berechnete Austrittsarbeit von der Realen unterscheidet. Ein Indiz hierfür könnten die Austrittsarbeiten von NbN und TiN liefern, die laut Literaturwerten bei $\Phi_{NbN} \approx 4.70\,\mathrm{eV}$ [125] und $\Phi_{TiN} = 4.70 - 4.9\,\mathrm{eV}$ [126] liegen. Beide Austrittsarbeiten liegen höher als die hier bestimmte Austrittsarbeit von NbTiN. Da sich

die Strukturen von NbN, TiN und NbTiN sehr ähneln, könnten so auch die Austrittsarbeiten ähnlich sein. Allerdings könnte die Kombination von Niob in Form von drei oder fünfwertigen Nb3+ / Nb5+ und vierwertigen Titan (Ti4+) Dipolmomente erzeugen, die die Austrittsarbeit senken, so wie es zum Beispiel bei TiAlN der Fall ist, mit vierwertigem Ti4+ und dreiwertigem Al3+. [126].
Auch wenn die aus den Photoemissionsdaten berechnete Austrittsarbeit für NbTiN nicht exakt eingeordnet werden kann, ist das Ergebnis dennoch für die weiteren FESM-Messungen von Nutzen. Die Proben werden, wie bereits bei den UPS-Messungen, lediglich mit Ethanol gereinigt und anschließend in die Analysekammer eingeschleust. Dadurch weisen sie vergleichbare Oberflächenkontamination auf wie während der UPS-Messungen. Folglich kann für die weitere Auswertung der FESM-Messungen die in diesem Abschnitt bestimmten Austrittsarbeit von $\Phi_{NbTiN} = (4.32 \pm 0.07)\,\mathrm{eV}$ als effektiver Parameter herangezogen werden.

Ergänzend wurden die Austrittsarbeiten der Proben mittels
Photoelektronen-Ertragsspektroskopie (*engl.: Photoelectron Yield Spectroscopy*) mit einem Riken AC-2 unter Umgebungsbedingungen bestimmt. Dabei ergaben sich für die Proben $Unbehandelt_5$, $900C_2$ und $1000C_2$ Werte von (5.35±0.1) eV, (5.20±0.1) eV und (5.13±0.1) eV. Diese liegen deutlich über den mittels UPS bestimmten Austrittsarbeiten. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die AC-2-Messung die luftstabile, oxidierte Oberfläche erfasst, während die UPS-Messung die Oberfläche im UHV-Zustand ohne in-situ Reinigung charakterisiert. Aufgrund der bekannten starken Oberflächenabhängigkeit der Austrittsarbeit sind Abweichungen zwischen Messungen unter UHV- und Umgebungsbedingungen zu erwarten [86]. Da die FESM-Messungen ebenfalls im UHV stattfinden und von lokal niedrigeren effektiven Emissionsbarrieren dominiert werden, wird für die weitere Auswertung die mittels UPS bestimmte effektive Austrittsarbeit herangezogen.

4.4.2 Ergebnisse der FESM-Messungen

Als Vorbereitung für die FESM-Messungen werden die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und während des Einschleusens in die Präparationskammer mit ionisiertem Stickstoff abgeblasen. Eine in-situ-Oberflächenreinigung durch Ausheizen oder Ionenbeschuss wird nicht durchgeführt, da diese die Oberflächenstruktur und somit die Feldemissionseigenschaften verändern könnten. Für einen guten Sitz im Probenhalter sowie einen zuverlässigen elektrischen Kontakt werden die Proben auf Niobstifte geklebt und anschließend mit Leitsilber kontaktiert.
Da die XRD- und OP-Messungen zeigen, dass die Proben ähnliche strukturelle Eigenschaften aufweisen, wird die FESM-Analyse auf repräsentative Proben beschränkt, um die wesentlichen Feldemissionseigenschaften exemplarisch zu untersuchen. Hierfür werden die Proben $Unbehandelt_1$, $Unbehandelt_3$, $Unbehandelt_5$, $900C_1$, $900C_2$, sowie die Proben $1000C_1$ und $1000C_2$ verwendet. Tabelle 4.14 zeigt die jeweiligen Parameter der jeweils an den Proben durchgeführten FESM-Messungen. Für alle Messungen wird die Spannungsrampe auf $25\,\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}$ gesetzt. Um die Testspitze und die Probenoberfläche zu schonen, wird der maximale Strom auf einige Nanoampere begrenzt.

Tabelle 4.14: *Messparameter der mit dem FESM gemessenen Proben.*

Probe	Messmodus	Fläche	Schrittweite±1.00 [µm]	Max. Strom [nA]	Abstand±1.19 [µm]	ØSpitze [µm]
$Unbehandelt_1$	I-V-Kurven	2.6 mm · 6.4 mm	317.50	10	15.87	250
$Unbehandelt_3$	CCMap	1.0 mm · 1.2 mm	31.75	50	19.42	150
$Unbehandelt_5$	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	19.05	250
$900C_1$	I-V-Kurven	1.2 mm · 1.2 mm	63.50	50	12.70	150
$900C_2$	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	12.76	250
$1000C_1$	CCMap	1.2 mm · 1.2 mm	31.75	50	4.06	150
$1000C_2$	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	12.76	250

Die ersten Messungen an den Proben $Unbehandelt_3$, $1000C_1$ (CCMaps) sowie $900C_1$ (I-V-Kurven) werden mit vorläufig gewählten Messparametern durchgeführt. Aufgrund des zu diesem Zeitpunkt noch nicht optimierten Messablaufs sind die gemessenen Flächen sowie die Schrittweiten kleiner gewählt und der maximale Strom wird auf 50 nA begrenzt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse zeigen jedoch, dass größere Messflächen, größere Schrittweiten und ein niedrigerer Maximalstrom für die weiteren Untersuchungen sinnvoller sind. Eine genauere Begründung dieser Anpassungen folgt im weiteren Verlauf der Auswertung.
Die Fits der I-E-Kurven werden wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben durchgeführt. Die Austrittsarbeit wird für die Fits auf 4.30 eV gesetzt und in einem Bereich von ±0.1 eV in 0.01 eV-Schritten variiert. Der Startwert für die effektive Emissionsfläche S beträgt $10^{-23}\,\mathrm{m}^2$ und wird anschließend um 0.1-Schritten pro Größenordnung bis $10^{-8}\,\mathrm{m}^2$ erhöht. So wird für jede Φ-S-Kombination ein Fit durchgeführt.

Beschädigung der NbTiN-Schicht durch Feldemission

Im Verlauf der Feldemissionsmessungen an den NbTiN-Dünnschichtproben fällt immer wieder auf, dass die Schichten nach Einsatz der Feldemission Beschädigungen aufweisen. Dies ist keine ungewöhnliche Beobachtung, da Beschädigungen an Bulkproben, die eine sternenförmige Form haben oder in Form von aufgeschmolzenen Messpunkten auftreten, bereits mehrfach beschrieben wurden [127–129]. Im Falle der NbTiN-Schichten tauchen drei typische Schadensbilder auf, die sich von den Beobachtungen der Bulkproben unterscheiden. Diese sind in Abbildung 4.17 zu sehen. Schichtmaterial kann zum Teil abplatzen und mit nur einem Ende am Substrat festhängen. Dies erhöht die Anzahl scharfer Kanten auf der Oberfläche, was zu einem Anstieg von β und folglich zu einer Verringerung von E_{on} führt. Weiterhin können sich Teile der NbTiN-Schicht auch komplett von der Oberfläche lösen und die darunter liegende AlN-Schicht und das Si-Substrat freilegen. Dies zeigt sich auch in den EDX-Messungen der in Abbildung 4.17 unten links dargestellten Fläche. Hier weisen die Beschädigungen verzweigte, farnartige Muster auf, die an die sogenannten Lichtenberg-Figuren erinnern, wie sie von elektrischen Durchschlägen bekannt sind [130]. Es existieren hier sowohl Bereiche, in denen die Schicht komplett fehlt, wie es beispielhaft in Spot 1, der in Abbildung 4.17 unten links dargestellten Fläche zu erkennen ist, als auch Bereiche, in denen sich die Schicht nur teilweise abgelöst hat, wie es in Spot 2 zu sehen ist.

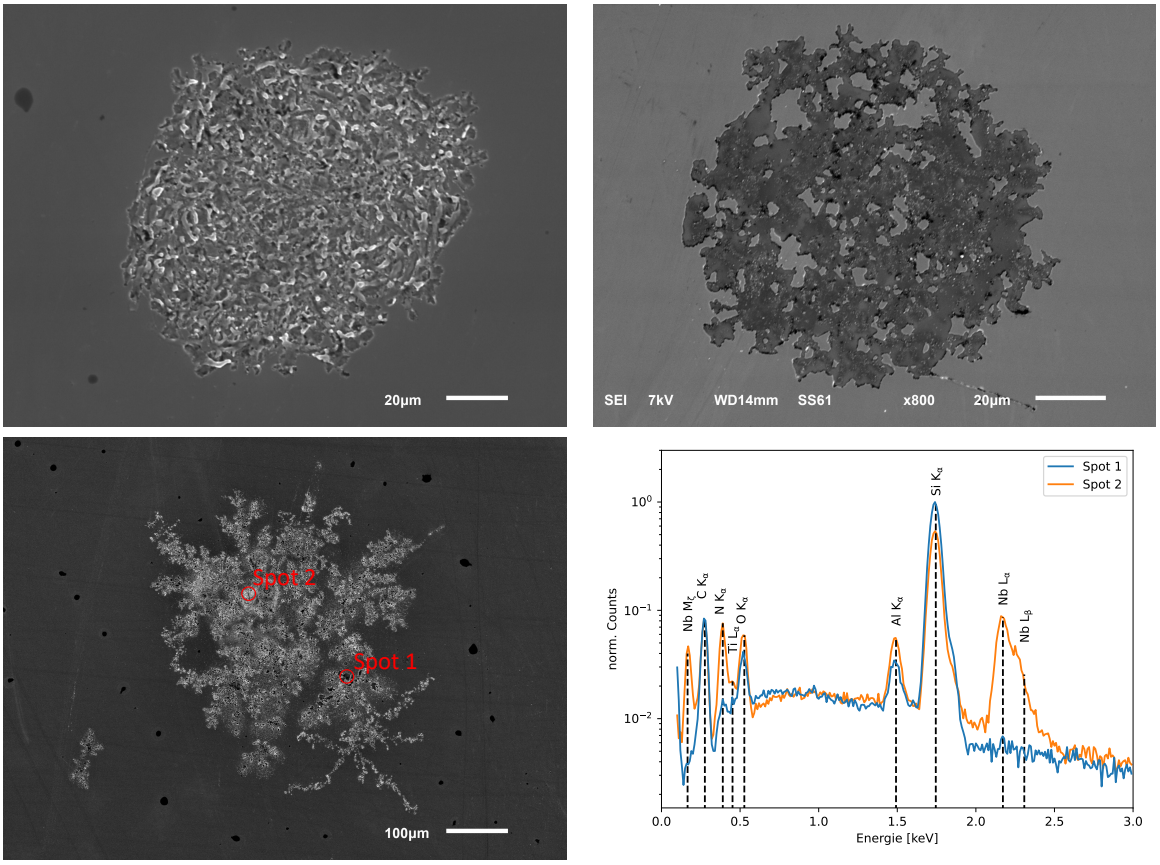

Abbildung 4.17: *Unterschiedliche Schadensbilder der NbTiN-Schicht, die durch FE auftreten können. Eine EDX-Analyse eines beschädigten Bereichs zeigt, dass es zu einer vollständigen Schichtablösung kommen kann, sodass nur noch die AlN-Schicht und das Si-Substrat vorhanden sind. Die hellen Bereiche innerhalb der Beschädigungen sind Stellen, an denen sich die NbTiN-Schicht zum Teil gelöst hat und scharfe Kanten bildet, an denen das elektrische Feld überhöht wird. In Spot 1 wird die NbTiN-Schicht komplett abgelöst, sodass kein Titan und Niob im Spektrum zu finden ist. In Spot 2 ist die Schicht aufgeraut und löst sich teilweise ab, weshalb hier Titan und Niob noch nachgewiesen werden können.*

Um die Anzahl an Schichtbeschädigungen zu minimieren, wird der maximale Strom erst auf 50 nA und später auf 10 nA begrenzt. Bei der Untersuchung der Strom-Feldkurven fällt auf, dass sowohl beim Spannungsanstieg als auch beim Spannungsabfall die Stetigkeit der Kurven unterbrochen werden können. Dies ist in Abbildung 4.18 zu sehen. Das veränderte Strom-Feld-Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich die Oberflächenmorphologie der Schicht ändert, d.h., die Schicht wird zum Beispiel rauer, da sie abplatzt, oder weniger rau, da Mikrospitzen entfernt werden. Dies ändert somit den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β, was wiederum zu einem verändertem Strom bei gegebener Spannung führt. Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass irreversiblen Veränderungen der Schicht schon bei Strömen auftreten können, die kleiner als 10 nA sind. Allerdings kann der maximale Strom nicht weiter reduziert werden, da ansonsten nicht genügend Datenpunkte zur Beschreibung des Fowler-Nordheim-Verlaufs erfasst werden können. Der gewählte Wert von 10 nA stellt daher einen Kompromiss zwischen der Minimierung möglicher Beschädigungen und einer ausreichenden Datengrundlage dar.

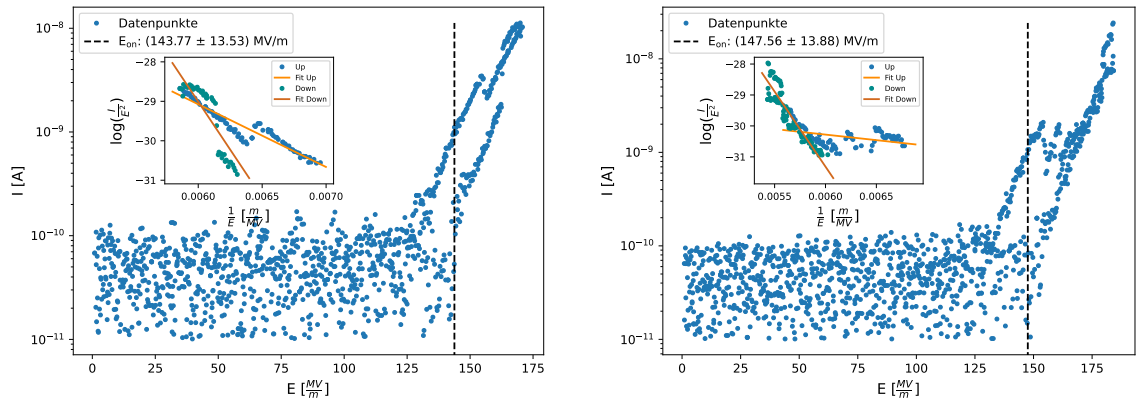

Abbildung 4.18: *Beispiele von der Probe* $1000C_2$ *für Strom-Feldkurven an unterschiedlichen Messpunkten, die nicht-stetige Verläufe zeigen. Irreversible Veränderungen während eines Spannungsanstieges oder -abfalls sorgen für eine Veränderung von* β *und somit zu einem verändertem Strom-Feld-Verhalten.*

Wenn ein elektrisches Feld an die NbTiN-Schicht angelegt wird, treten ab einer gewissen Feldstärke Elektronen aus dem Material ins Vakuum über. Je nachdem wie die Potentialbarriere der Grenzschicht aussieht, kann auch eine plötzliche Elektronenkaskade aus dem Material austreten. Bei einem Spitzendurchmesser von 250 µm und einem Strom von 10 nA bei einer typischen Spannung von 1 kV beträgt die Leistungsdichte etwa 200 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}$. Wenn nun noch in Betracht gezogen wird, dass die effektive Emissionsfläche deutlich geringer als der Spitzendurchmesser ist, führt dies lokal zu einer noch größeren Leistungsdichte. Da die NbTiN-Schicht durch eine Isolatorschicht aus AlN vom Si-Substrat getrennt ist, stammen die Elektronen zum größten Teil aus der 60 nm dicken NbTiN-Schicht. Das Volumen, aus dem die Emission erfolgt, ist daher äußerst klein. Dies führt zu einer erheblichen lokalen Erwärmung des Materials, die thermische Spannungen in der Schicht erzeugt. Ist die Haftung zwischen Schicht und Substrat gering, etwa infolge von Eigenspannungen in der Schicht [131], kann dies zum Abplatzen des Schichtmaterials führen. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die beobachteten Beschädigungen der Schichten darstellen.
Zusätzlich zur thermischen Belastung durch die hohe Leistungsdichte kann es infolge der Feldemission zu einer Desorption von Oberflächengasen kommen. Wie Schwirzke beschreibt [90], kann die daraus resultierende Gasphase durch die emittierten Elektronen ein Plasma zünden. Dieses Plasma führt zu einer elektrischen Abschirmung der Kathode, wodurch sich das lokale elektrische Feld weiter erhöht. Gleichzeitig bombardieren Ionen und Elektronen aus dem Plasma die Materialoberfläche, was die lokale Erwärmung, den Materialabtrag und die strukturelle Beschädigung zusätzlich verstärken kann. In Kombination mit den bereits vorhandenen Eigenspannungen und einer möglicherweise geringen Adhäsion zwischen NbTiN-Schicht und Substrat kann dies das Abplatzen der Schicht weiter begünstigen.

Ergebnisse der Feldemissionsmessungen

Wie bereits beschrieben, werden für die FESM-Messungen die unbehandelten Proben $Unbehandelt_1$, $Unbehandelt_3$ und $Unbehandelt_5$ verwendet. Diese drei Proben decken die Probenvarianz der unbehandelten Proben gut ab. Die Rauheiten und Ergebnisse der XRD-Analyse von Probe $Unbehandelt_1$ ähneln den der behandelten Proben sehr, wohingegen sich die restlichen unbehandelten Proben sehr davon unterscheiden. Die Proben $Unbehandelt_3$ und $Unbehandelt_4$ weisen dieselben Charakteristiken auf und Probe $Unbehandelt_5$ besitzt wie Probe $Unbehandelt_2$ nur eine Orientierung. Wobei hier angemerkt werden muss, dass Probe $Unbehandelt_5$ eine (111)-Orientierung besitzt, wohingegen $Unbehandelt_2$ eine (200)-Vorzugsorientierung hat.
Als Erstes soll die CCMap der Probe $Unbehandelt_3$ gezeigt werden, die in Abbildung 4.19 zu sehen ist. Daneben befindet sich eine SEM-Aufnahme der gemessenen Fläche.

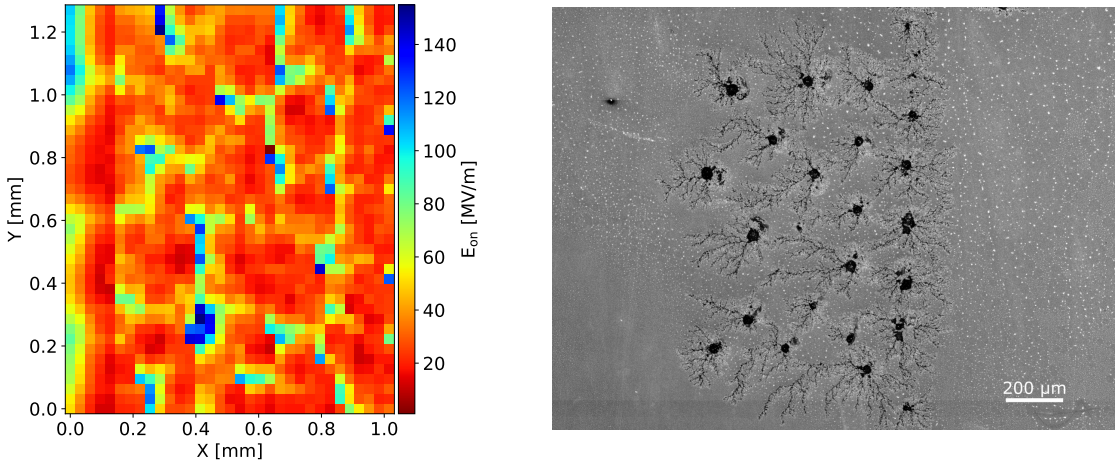

Abbildung 4.19: *Die CCMap (links) und SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe $Unbehandelt_3$. Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt. Die weißen Bereiche in der SEM-Aufnahme sind auf Kohlenstoffrückstände zurückzuführen.*

Bei der Betrachtung der CCMap fallen viele Bereiche mit niedriger Einsatzfeldstärke auf. Diese stammen von Beschädigungen der Oberfläche, die durch die einsetzende Feldemission entstehen, wie sie in der SEM-Aufnahme zu sehen sind. Neben den klassischen punktförmigen Beschädigungen sind zudem sogenannte Lichtenbergfiguren erkennbar. In den Bereichen der Beschädigung beträgt die Einsatzfeldstärke ungefähr 30 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Bedingt durch den großen Spitzendurchmesser sind die Ränder dieser beschädigten Bereiche nicht scharf, sondern laufen langsam aus. Infolgedessen sind selbst die unbeschädigten Messbereiche durch die Beschädigungen beeinflusst, wie auch im SEM-Bild zu erkennen ist, da die Ausläufer der Lichtenbergfiguren scharfe Kanten bilden, die zu einer lokalen Feldüberhöhung und damit zu einer Absenkung der Einsatzfeldstärke führen. Dies führt dazu, dass die Einsatzfeldstärke in diesen Bereichen höher ist als in den beschädigten Bereichen, aber niedriger als in vollständig unversehrten Bereichen. Durch den hohen Grad an Zerstörung und gleichzeitige Beeinträchtigung der intakten Bereiche, lässt sich hier keine quantitative Aussage über die unbeschädigten Bereiche treffen. Allerdings existieren einige Messpunkte, die Einsatzfeldstärken von ungefähr 140 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ aufweisen. Dies lässt vermuten, dass, wenn Beschädigungen verhindert werden können, sich die durchschnittliche Einsatzfeldstärke in diesem Bereich befinden könnte. Trotz des hohen Zerstörungsgrads können die Beschädigungen herausgefiltert und ein Histogramm

erstellt werden, wie es in Abschnitt 3.3.3 diskutiert wird. Der Schwellwert E_S für die Beschädigungen wird auf 55 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt und die daraus resultierende korrigierte CCMap und das Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung sind in Abbildung 4.20 zu sehen.

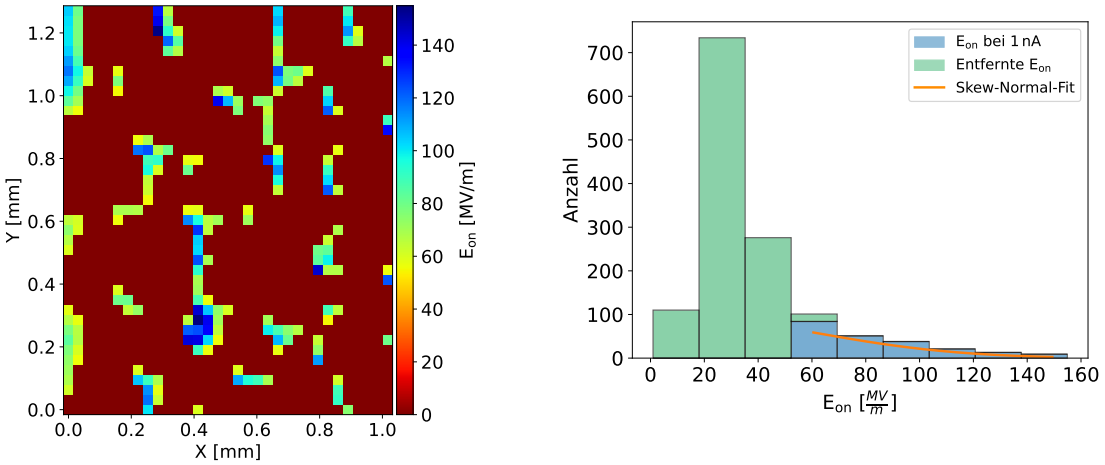

Abbildung 4.20: *Die korrigierte CCMap mit einem gesetzten Schwellwert von 55 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ (links) und das daraus resultierende Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung (rechts) der gemessenen Fläche von Probe $Unbehandelt_3$.*

Das Histogramm zeigt einen deutlichen Peak zwischen 20 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und 40 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$, der den beschädigten Bereichen zugeordnet werden kann. Die Einsatzfeldstärken im Bereich von 60 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und 80 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ werden durch die Randbereiche der Beschädigungen beeinflusst. Aus diesem Grund wird der Skew-Normal-Fit für die Probe $Unbehandelt_3$ nicht berücksichtigt und ein Erwartungswert von 60 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ angenommen.
Um zu verhindern, dass beschädigte Messpunkte die unbeschädigten Messpunkte beeinflussen, wird die Schrittweite für die weiteren Messungen auf 317.50 µm erhöht. Abbildung 4.21 zeigt die CCMap von Probe $Unbehandelt_5$ und die dazu gehörige SEM-Aufnahme. Hierbei ist zu beachten, dass diese SEM-Aufnahme sowie einige nachfolgende Aufnahmen aus mehreren kleineren Einzelbildern zusammengesetzt sind.

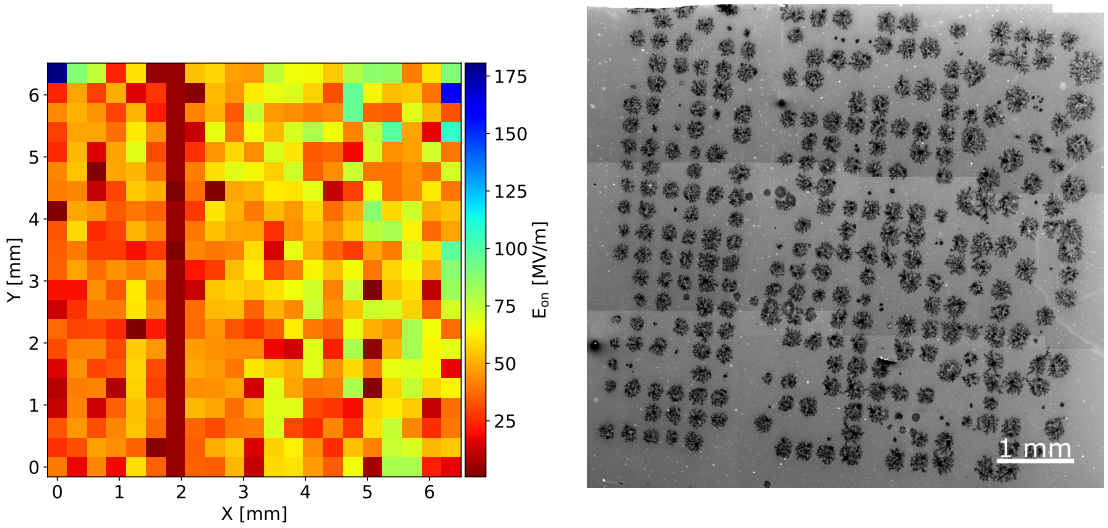

Abbildung 4.21: *Die CCMap (links) und zusammengesetzte SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe $Unbehandelt_5$. Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt.*

Ähnlich wie bei Probe $Unbehandelt_3$ wird auch die Oberfläche von Probe $Unbehandelt_5$ an fast allen Messpunkten zerstört. Weiterhin ist zu erkennen, dass durch die erhöhte Schrittweite jeder Messpunkt unabhängig von den Feldemissionsmessungen in seiner unmittelbaren Nachbarschaft ist. Die hohe Einsatzfeldstärke von etwa 175 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ im oberen linken Bereich der CCMap ist darauf zurückzuführen, dass sich die Spitze im Randbereich der Probe befand. Dadurch war der effektive Spitzenabstand größer als angenommen, was zu einer Überschätzung der Feldstärke führte. Dies ist auch in der SEM-Aufnahme zu erkennen, da hier die Beschädigungen im oberen linken Bereich abgeschnitten sind. An der Position X = 2 mm ist ein Streifen mit sehr niedriger Einsatzfeldstärke entlang der Y-Richtung zu erkennen. Dieses Ergebnis stimmt mit der SEM-Aufnahme überein, die an derselben Stelle eine unversehrte Oberfläche zeigt. Die Ursache für dieses Verhalten ist bislang unklar. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass sich ein Partikel an der Spitze befunden hat oder ein Fehler in der Motorsteuerung vorlag, da in beiden Fällen auch in den folgenden Messungen ein ähnliches Verhalten zu erwarten wäre. Zudem beträgt der Spitzenabstand mit $(19.05 \pm 1.19)\,\mu\mathrm{m}$ einen ausreichend großen Wert, sodass ein Partikel kaum für den gesamten Linienscan an der Spitze haften bleiben könnte. Da es sich wahrscheinlich um ein Artefakt handelt, wird für diese Messung der Schwellwert E_S auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt, um das Artefakt heraus zu filtern. Die daraus resultierende korrigierte CCMap ist im Anhang A in Abbildung A.21 zu finden. Die darin enthaltenen Einsatzfeldstärken werden genutzt, um das Histogramm in Abbildung 4.22 zu erstellen. Die korrigierte Einsatzfeldstärkenverteilung wird anschließend mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet. Die Fitparameter des zu sehenden Fits und allen weiteren Skew-Normal-Fits der verschiedenen Proben sind in der Tabelle A.9 im Anhang A zu finden.

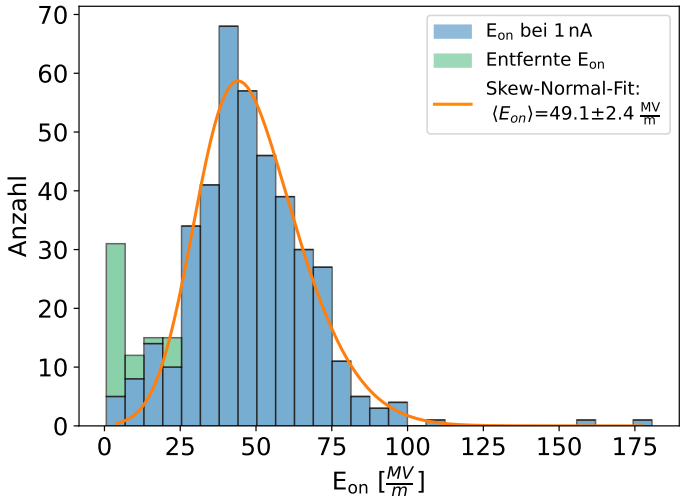

Abbildung 4.22: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von Probe $Unbehandelt_5$. Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Der Fit ergibt einen Erwartungswert $\langle E_{on} \rangle$ von $(49.1 \pm 2.4)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und eine Standardabweichung s_{on} von $(17.3 \pm 2.4)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Wie zu erwarten ist $\langle E_{on} \rangle$ relativ niedrig, da die durch Feldemission verursachten Oberflächenbeschädigungen die Einsatzfeldstärken stark begrenzen. Die vergleichsweise große Standardabweichung im Verhältnis zum Erwartungswert ist auf die Asymmetrie der Skew-Normal-Verteilung zurückzuführen. Es treten auch einzelne deutlich höhere Einsatzfeldstärken auf, die den rechten Verteilungsschweif verlängern.
Bisher wurde nur darauf eingegangen, dass die Oberflächen teilweise durch FE beschädigt können. Da für die Probe $Unbehandelt_5$ an jedem Punkt eine I-E-Kurve aufgenommen wird, können an jedem dieser Messpunkte weitere Aussagen über das Strom-Feld-Verhalten getroffen werden. Im Folgenden wird der geometrische Feldüberhöhungsfaktor β betrachtet. Jede I-E-Kurve wird, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, in die Up- und Down-Richtung aufgeteilt. Anschließend werden β_1 und β_2 miteinander verglichen. So können die einzelnen Messpunkte den vier Kategorien zugeordnet und in einer Colormap dargestellt werden. Abbildung 4.23 zeigt die erstellte Colormap und und zum Vergleich die SEM-Aufnahme der Oberfläche, bei der einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert sind.

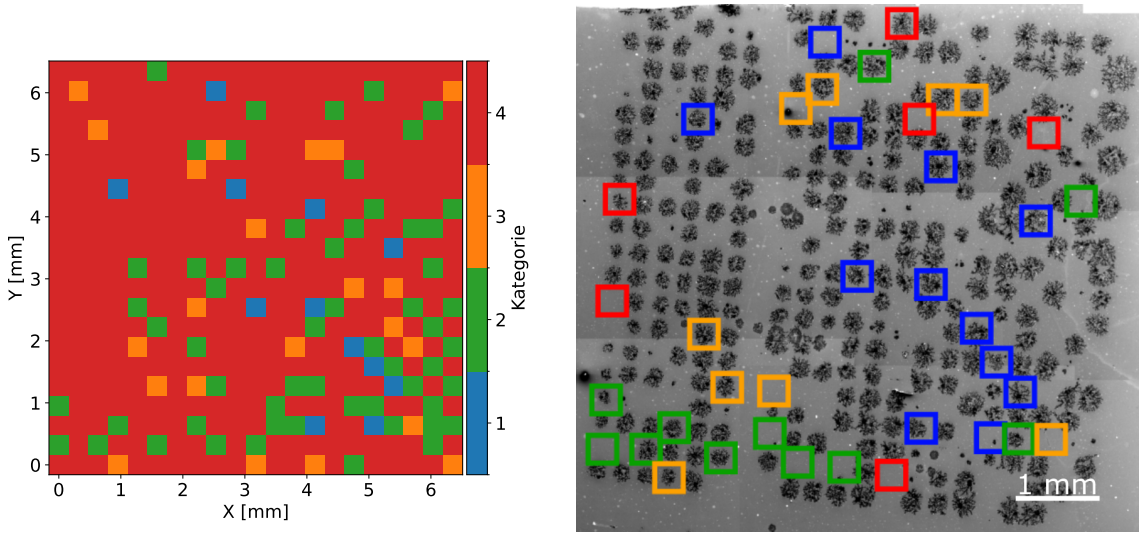

Abbildung 4.23: *Erstellte Colormap von β, die jeden Messpunkt in eine Kategorie des Strom-Feld-Verhalten zuteilen (links). Zum Vergleich dazu wird noch einmal die zusammengesetzte SEM-Aufnahme der Oberfläche gezeigt (rechts). Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung.*

Die Einteilung der I-E-Kurven in verschiedene Kategorien zeigt überwiegend ein Aktivierungsverhalten (rote Bereiche), sodass ein Fit der Kurven nicht möglich ist. Die Häufigkeit der Aktivierungen spiegelt sich auch in der Betrachtung des Stroms an der Position der Einsatzfeldstärke wieder, da der durchschnittliche Strom mit 0.17 µA deutlich über den angestrebten 1 nA liegt. Am zweithäufigsten tritt Kategorie 2 auf, in der das Verhältnis $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$ ist (grüne Bereiche), gefolgt von Kategorie 3 mit $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ (orangene Bereiche). Am seltensten treten I-E-Kurven ohne Veränderung der β-Werte auf (blaue Bereiche). Der Vergleich der einzelnen Messpunkte mit der Kategorieneinteilung zeigt, dass Beschädigungen unabhängig von der Kategorie auftreten. Aktivierungen führen, entgegen der Erwartung, nicht zwangsläufig zu einer Zerstörung der Oberfläche. Umgekehrt wäre zu erwarten, dass bei unverändertem β die Oberfläche unbeschädigt bleibt. Dies ist jedoch ebenfalls selten der Fall. Von den zwölf Ereignissen der Kategorie 1 zeigen nur zwei eine unversehrte Oberfläche. Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche entweder vor Einsetzen der Feldemission oder kurz danach beschädigt wird. Da in einem solchen Fall jedoch eher anzunehmen ist, dass sich die Oberfläche im Zeitfenster der Feldemission weiter verändert und dadurch in Kategorie 2 oder 3 fällt, ist es durchaus möglich, dass die Zerstörung erst am Ende des Rückscans eintritt. In Kategorie 2, bei der β typischerweise abnimmt, zeigt sich bei den vorliegenden Messpunkten häufig ein hoher Zerstörungsgrad. Dies spricht dafür, dass die Oberfläche bereits während der Up-Richtung beschädigt wird und sich anschließend durch Feldemission teilweise glättet. Auch Kategorie 3 zeigt eine häufige Beschädigung der Oberfläche. Hier entstehen die Beschädigungen während der Down-Richtung, das zu einem erhöhten β_2-Wert führt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Oberflächenbeschädigungen zu jedem Zeitpunkt während einer Messung entstehen können. Bereits Ströme deutlich unter 1 nA reichen aus, um die Schicht vom Substrat abzulösen.

Anschließend soll nun die Probe $Unbehandelt_1$ untersucht werden. Auch hier werden die I-E-Kurven gemappt und anschließend in einer CCMap dargestellt, welche in Abbildung 4.24 zu sehen ist. Für diese Probe konnte, im Vergleich zu den anderen Proben, nur ein kleinerer

Bereich aufgrund der geringen Probengröße gemessen werden. Der durchschnittliche Strom an der Position der Einsatzfeldstärke liegt hier bei 0.96 nA.

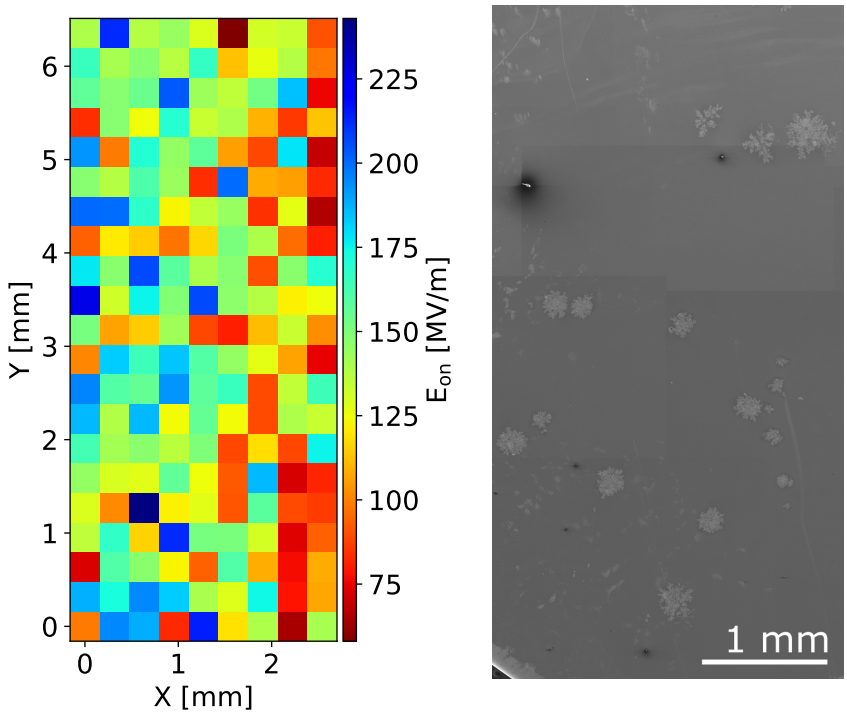

Abbildung 4.24: *Die CCMap (links) und zusammengesetzte SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe* $Unbehandelt_1$.

Im Vergleich zu den beiden übrigen unbehandelten Proben zeigen die Proben deutlich höhere Einsatzfeldstärken bei lediglich vereinzelt auftretenden Oberflächenbeschädigungen. Aufgrund der wenigen Beschädigungen ist es schwer, einzelne Pixel aus der CCMap den Messpunkten in der SEM-Aufnahme zuzuordnen, da unklar ist, wo genau sich die Grenzen der gemessenen Fläche befinden. Allerdings ist erkennbar, dass die Bereiche mit E_{on}>100 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ deutlich häufiger auftreten als Beschädigungen. Dies deutet darauf hin, dass auch andere Faktoren als auftretende Beschädigungen für ein geringes E_{on} verantwortlich sein können. Das aus den bestimmten Einsatzfeldstärken erstellte Histogramm wird wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.

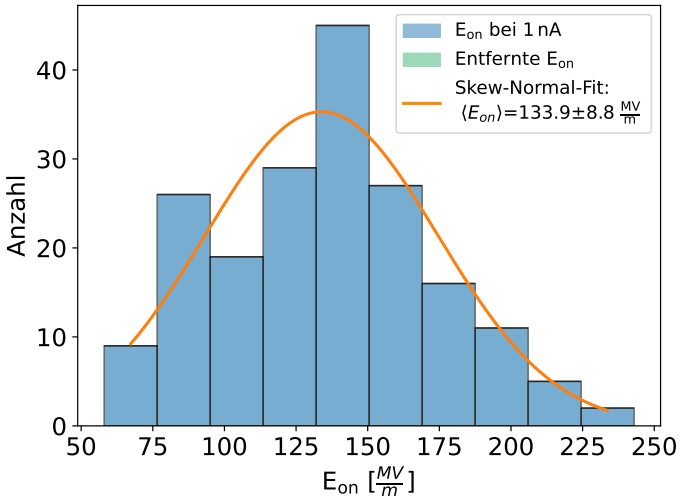

Abbildung 4.25: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von Probe $Unbehandelt_1$. Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Der Fit ergibt einen Erwartungswert $\langle E_{on} \rangle$ von $(133.9 \pm 8.8)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und eine Standardabweichung s_{on} von $(40.6 \pm 3.9)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Dies ist ein deutlich höherer Wert im Vergleich zur Probe $Unbehandelt_5$ und bestätigt auch die vereinzelten gemessenen höheren Einsatzfeldstärken an Probe $Unbehandelt_5$. Die Standardabweichung ist mit einem Wert von $(40.6 \pm 3.9)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ im Verhältnis zum Erwartungswert relativ groß. Dies zeigt die breite Streuung der gemessenen Einsatzfeldstärken. Um zu Verstehen woher diese breite Streuung stammt, wird analog zu Probe $Unbehandelt_5$ wieder jeder Messpunkt in die vier Kategorien eingeteilt und in Abbildung 4.26 gezeigt. Zusätzlich wird das Verhältnis $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ in einer Colormap visualisiert, um die Veränderungen des geometrischen Feldüberhöhungsfaktors aufzuzeigen und die Herkunft der niedrigeren Einsatzfeldstärken zu identifizieren.

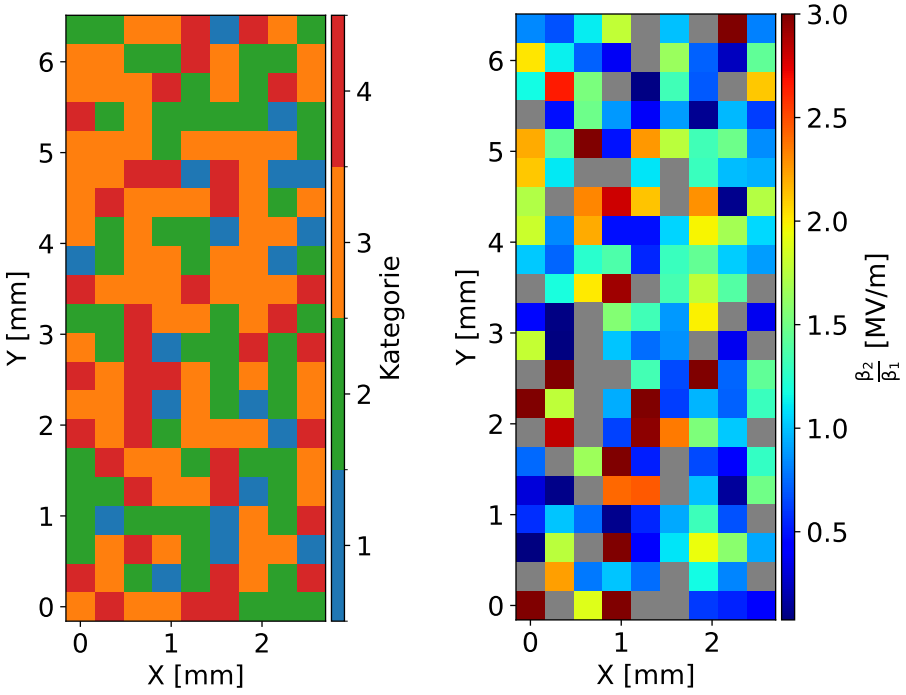

Abbildung 4.26: *Erstellte Colormap von β der Probe $Unbehandelt_1$, die jeden Messpunkt in eine Kategorie des Strom-Feld-Verhalten einteilt (links). Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung. Rechts ist das Verhältnis $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ dargestellt, dass als Maß der Veränderung von β dient (rechts). Zur besseren Visualisierung sind die aktivierten Messpunkte hier in grau dargestellt und die Farbskala wird auf den Faktor 3 begrenzt.*

Beide Colormaps zeigen, dass Aktivierungen deutlich seltener auftreten als im Vergleich zur Probe $Unbehandelt_5$. In diesem Fall überwiegen Ereignisse der Kategorien 2 und 3. Ereignisse der Kategorie 1 sind wie auch zuvor bei Probe $Unbehandelt_5$ am seltensten. Dies zeigt, dass trotz geringer Oberflächenbeschädigungen die FE die Oberflächentopographie beeinflusst. In der rechten Colormap lässt sich gut erkennen, dass sich der geometrische Feldüberhöhungsfaktor im Falle eines Kategorie 3-Ereignisses in den meisten Fällen maximal verdoppelt. Vereinzelt treten aber auch Faktoren von 3 oder höher auf, die sich teilweise mit den Positionen der Beschädigungen decken können. Allerdings ist die genaue Zuordnung schwierig, da Messungen an den vorherigen Proben gezeigt haben, dass schon geringe Ströme ausreichen, um die Oberfläche zu beschädigen. Weiterhin zeigt sich, dass sich β deutlich reduzieren kann. So sind Reduktionen um die Hälfte und mehr nicht unwahrscheinlich.

Analog zu den unbehandelten Proben werden auch für die beiden Proben $900C_1$ und $900C_2$ CCMaps aus den Feldemissionsmessungen erstellt. Als Erstes wird die CCMap und die dazugehörige SEM-Aufnahme der Probe $900C_1$ in Abbildung 4.27 gezeigt. Der durchschnittliche Strom an der Position der Einsatzfeldstärke liegt hier bei 0.99 nA.

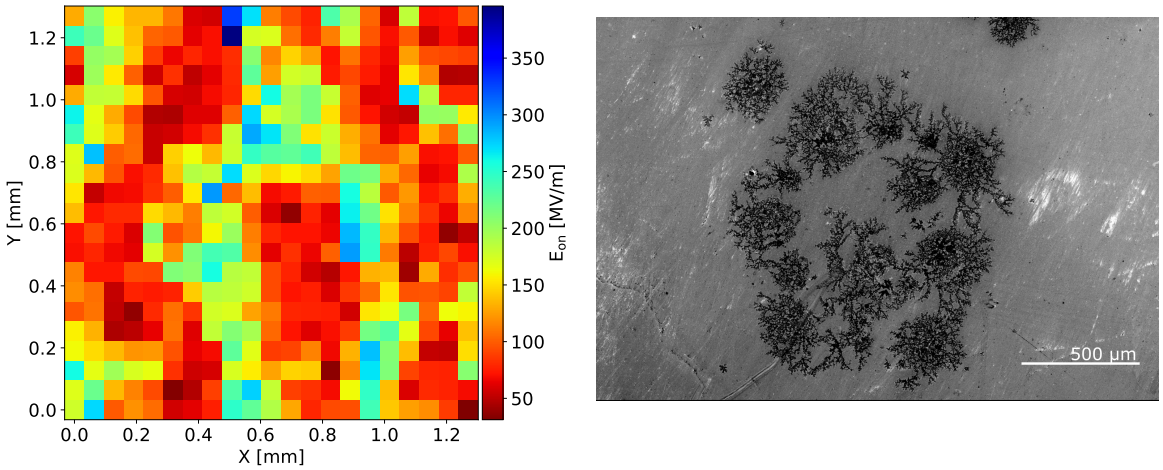

Abbildung 4.27: *Die CCMap (links) und SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe* $900C_1$. *Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt.*

Wie bereits an den unbehandelten Proben gezeigt wurde, führt auch bei der Probe $900C_1$ die Feldemission an vielen Stellen zu einer lokalen Zerstörung der Oberfläche. Aufgrund der geringen Schrittweite in Kombination mit dem größeren Kegelstumpfdurchmesser ergibt sich ein lateraler Überlapp von etwa 42 %. Dadurch können auch Beschädigungen an benachbarten, bereits gemessenen, Punkten entstehen. Dies führt dazu, dass in der CCMap lokal hohe Einsatzfeldstärken auftauchen, während an denselben Positionen in den SEM-Aufnahmen eindeutig Oberflächenschädigungen sichtbar sind. Um die Beschädigungen herauszufiltern, wird ein Schwellwert von E_S=140 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gewählt. Die daraus resultierende korrigierte CCMap ist im Anhang A in Abbildung A.22 zu sehen. Das Histogramm in Abbildung 4.28 zeigt die Einsatzfeldstärkenverteilung der Probe $900C_1$.

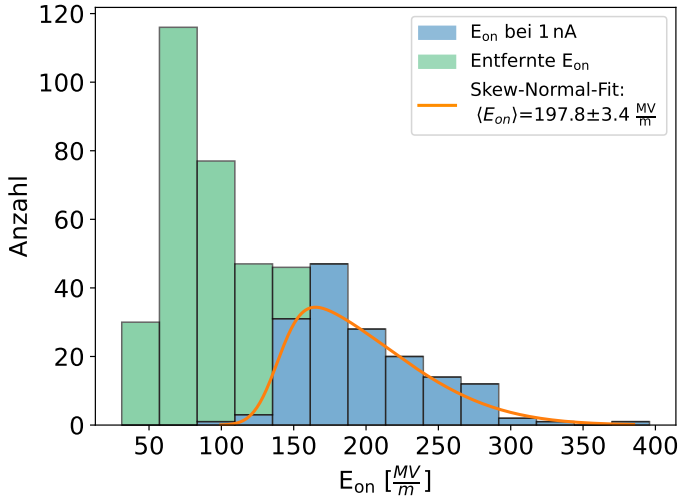

Abbildung 4.28: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von der Probe* $900C_1$. *Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Bei den entfernten Einsatzfeldstärken ist ein Peak bei 60 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ zu erkennen, der den Großteil der zerstörten Messpunkte beinhaltet. Die entfernten Einsatzfeldstärken mit E_{on}>120 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$

stammen aus den Randbereichen der Beschädigungen. Die korrigierte Einsatzfeldstärkenverteilung ist somit näherungsweise frei von Beschädigungen und kann mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet werden. Dieser liefert einen Erwartungswert $\langle E_{on} \rangle$ von $(197.8 \pm 3.4)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und eine Standardabweichung s_{on} von $(46.3 \pm 2.5)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Die hohe Standardabweichung relativ zum Erwartungswert zeigt, dass eine große Streuung der Einsatzfeldstärken um den Erwartungswert existiert. Als nächstes wird der geometrische Feldüberhöhungsfaktor betrachtet. Analog zur Probe $Unbehandelt_1$ sind in Abbildung 4.29 zwei Colormaps dargestellt, die zum einen jeden Messpunkt in einer Kategorie des Strom-Feld-Verhaltens zuordnet und zum anderen das Verhältnis $\frac{\beta_1}{\beta_2}$ bildet.

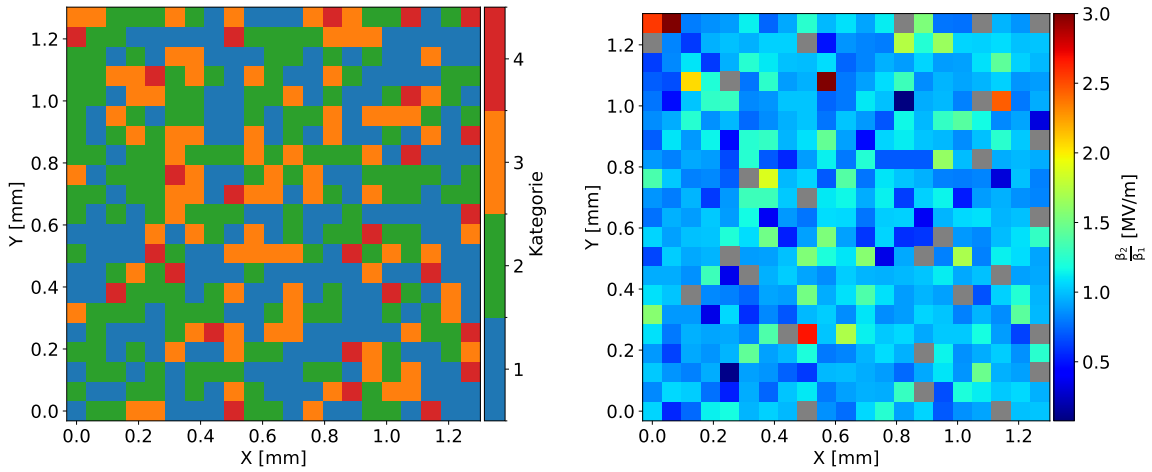

Abbildung 4.29: *Erstellte Colormap von β der Probe $900C_1$, die jeden Messpunkt in eine Kategorie des Strom-Feld-Verhalten einteilt (links). Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung. Rechts ist das Verhältnis $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ dargestellt, dass als Maß der Veränderung von β dient (rechts). Zur besseren Visualisierung sind die aktivierten Messpunkte hier in grau dargestellt und die Farbskala wird auf den Faktor 3 begrenzt.*

Die Einteilung in die Kategorien des Strom-Feld-Verhalten zeigt, dass Ereignisse der Kategorie 1 mit einem Anteil von 40.82 % am häufigsten auftreten. An zweiter Stelle stehen Kategorie 2-Ereignisse gefolgt von Kategorie 3-Ereignissen. Am seltensten tauchen Aktivierungen auf. Durch die Bildung des Verhältnisses $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ kann das Schadensbild in der SEM-Aufnahme erklärt werden. Vereinzelt treten Kategorie 3 Ereignisse mit einem hohen $\frac{\beta_2}{\beta_1}$-Verhältnis auf, was bedeutet, dass sich an dieser Stelle die Oberfläche stark verändert und Mikrospitzen gebildet haben. Dies kann ebenfalls für die Messpunkte, bei denen es ein Aktivierungsverhalten gegeben hat, zutreffen. Dies legt nahe, dass die Oberfläche an diesen Punkten beschädigt wurde. Es existieren gleichzeitig viele Kategorie 2-Ereignisse, da an diesen Stellen die Mikrospitzen der zerstörten Oberfläche abgerundet werden und β_2 so kleiner wird. Die Reduktion von β_2 kann so stark sein, dass erneute Feldemissionen zu keiner weiteren Veränderung der Oberfläche führen. Dies spiegelt sich dann in den Kategorie 1-Ereignissen wieder.

Als nächstes wird die Probe $900C_2$ betrachtet. Abbildung 4.30 zeigt die aus den gemessenen I-E-Kurven erstellte CCMap und die dazu gehörige SEM-Aufnahme. Der durchschnittliche Strom an der Position der Einsatzfeldstärke liegt hier bei 0.55 nA.

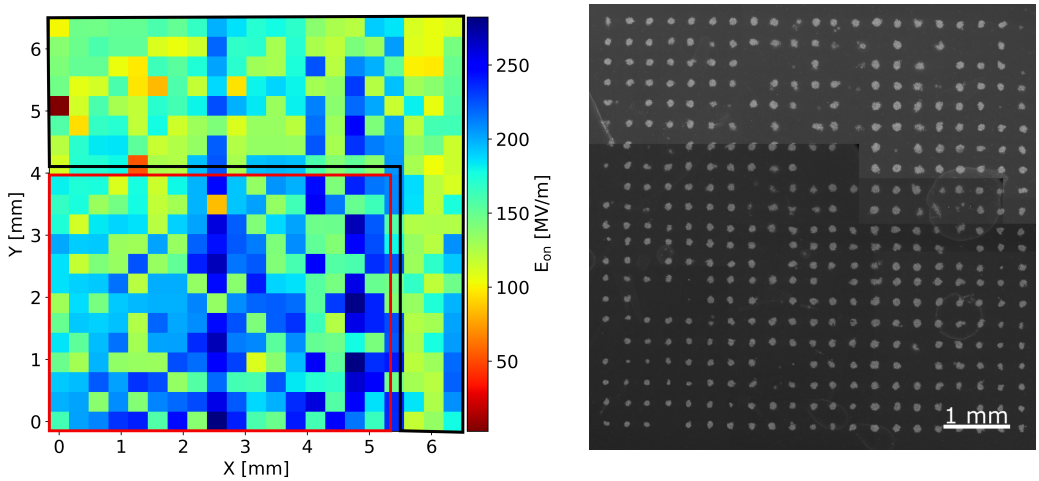

Abbildung 4.30: *Die CCMap (links) und zusammengesetzte SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe $900C_2$. Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt. In der CCMap sind die Bereiche mit hoher (rot) und geringer (schwarz) Einsatzfeldstärke markiert.*

Durch die im Vergleich größere Schrittweite zur Probe $900C_1$ wird keiner der Messpunkte von den vorherigen Messpunkten beeinflusst. Dies führt dazu, dass die gemessenen Einsatzfeldstärken deutlich größer sind, da hier die Beschädigungen E_{on} nicht reduzieren. Dies ist auch in der CCMap zu erkennen. Es lassen sich jedoch zwei größere Bereiche unterschiedlicher Einsatzfeldstärken erkennen. Zum einem im unteren und mittleren Bild mit Werten von E_{on}>200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und zum anderen im oberen und rechten Bild mit Einsatzfeldstärken zwischen 100 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und 200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Das Schadensbild ist, wie in der SEM-Aufnahme zu erkennen, sehr groß. Von den 441 Messpunkten ist nur an 44 Punkten die Schicht unbeschädigt. Zur Erklärung des hohen Zerstörungsgrades kann die Einteilung in die Strom-Feld-Verhaltens-Kategorien hinzugezogen werden. Abbildung 4.31 zeigt, dass es in 95 % der Fälle zu einer Aktivierung gekommen ist.

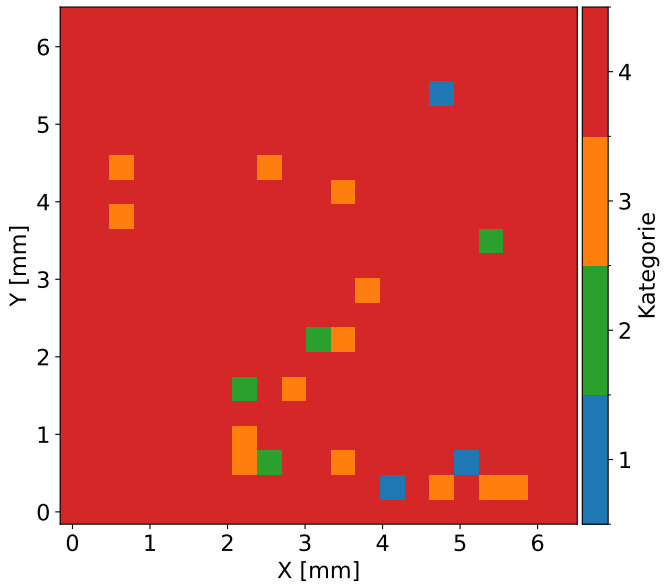

Abbildung 4.31: *Erstellte Colormap von β der Probe $900C_2$, die jeden Messpunkt in eine Kategorie des Strom-Feld-Verhalten einteilt. Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung.*

Durch die hohen Einsatzfeldstärken gehen die Aktivierungen mit einer plötzlichen Blitzentladung einher. Die I-E-Kurven veranschaulichen, dass maximale Ströme von über 1 µA gemessen wurden. Dabei wird deutlich, dass die Betrachtung des durchschnittlich gemessenen Stroms irreführend sein kann. Der geringe Wert von 0.55 nA stammt daher, dass im Falle einer Aktivierung die Einsatzfeldstärke per Definition das stärkste gemessene elektrische Feld ist. An dieser Stelle wird allerdings noch kein Strom gemessen, weshalb dies bei einer großen Anzahl von Aktivierungen den durchschnittlichen Strom senkt. Im Anhang A in der Abbildung A.23 sind beispielhaft einige solcher I-E-Kurven dargestellt. Es liegt daher nahe, dass die hohen Einsatzfeldstärken zu besonders energiereichen Entladungen führen, die wiederum die Oberfläche beschädigen können.
Wie zuvor auch, wird für die Probe $900C_2$ ein Histogramm der Einsatzfeldstärkeverteilung erstellt und gefittet. Der Schwellwert E_S wird, wie für alle Messungen mit einer großen Schrittweite auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt. Wie Histogramm in Abbildung 4.32 zu sehen ist, existieren kaum Messpunkte die weniger als 100 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ als Einsatzfeldstärke aufweisen. Der Erwartungswert liegt bei $\langle E_{on} \rangle$ von (185.2 ± 9.7) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und die Standardabweichung bei s_{on} von (58.5 ± 6.9) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$.

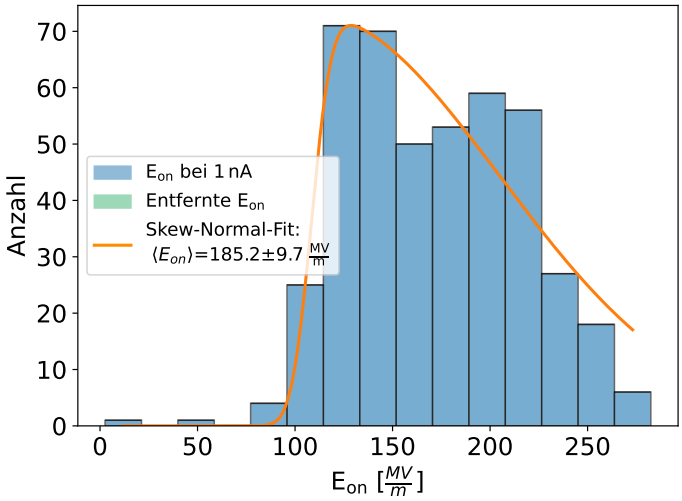

Abbildung 4.32: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von Probe* $900C_2$*. Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Die Feldemissionsmessungen an der Probe $1000C_1$ werden im Modus *Constant Current* durchgeführt. Abbildung 4.33 zeigt die CCMap und die dazugehörige SEM-Aufnahme.

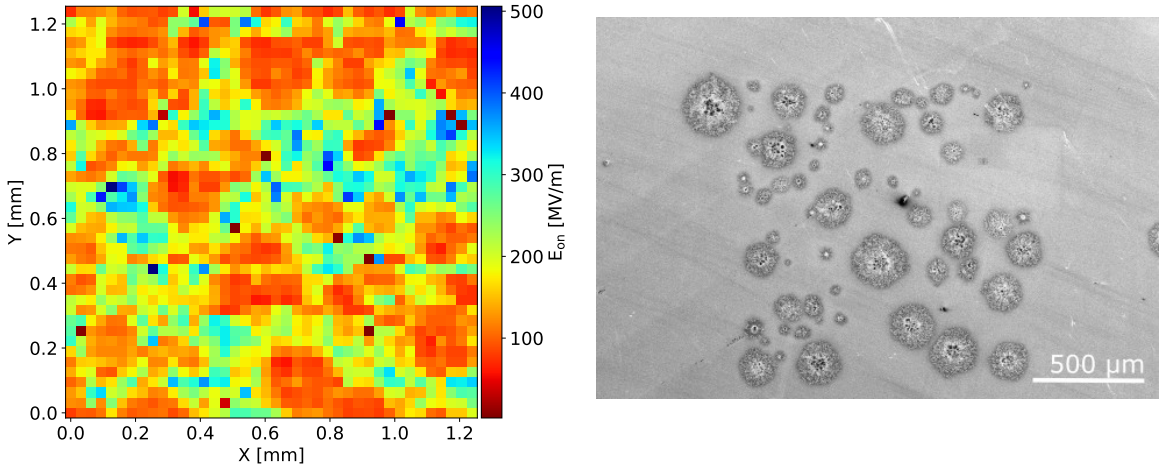

Abbildung 4.33: *Die CCMap (links) und SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe* $1000C_1$*. Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt.*

Die CCMap zeigt, dass sowohl Bereiche mit niedriger Einsatzfeldstärken als auch Bereiche mit sehr hohen Einsatzfeldstärken existieren. Dabei werden Einsatzfeldstärken von bis zu 500 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gemessen. Allerdings ist zu hinterfragen, ob derart hohe Werte physikalisch realistisch sind. Der Vergleich mit der SEM-Aufnahme zeigt auch hier, dass die Oberfläche durch die Feldemission beschädigt wird. Die gewählte kleine Schrittweite ermöglicht eine hohe räumliche Auflösung, wodurch die Strukturen der Oberflächenbeschädigungen präzise dargestellt werden können. Dies ermöglicht eine genauere Vermessung der Bereiche zwischen den Beschädigungen und liefert dadurch an diesen Punkten präzisere Werte für die Einsatzfeldstärken. Bei Betrachtung der Beschädigungen fällt auf, dass diese in verschiedenen Größen auftreten. So beträgt der Durchmesser der kleinsten Beschädigungen in etwa 30 µm und die der größten

ungefähr 250 µm, was in etwa dem Durchmesser der Kegelstumpfspitze entspricht. Um die Beschädigungen bestmöglich herauszufiltern, wird der Schwellwert E_S auf 170 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt. Die daraus resultierende korrigierte CCMap ist im Anhang A in der Abbildung A.24 zu finden. Anschließend werden die Einsatzfeldstärken in einem Histogramm, welches in Abbildung 4.34 zu sehen ist, dargestellt und mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet.

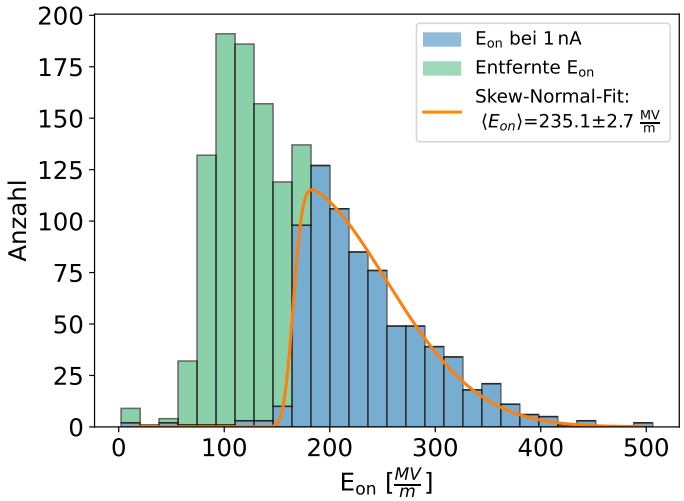

Abbildung 4.34: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von Probe* $1000C_1$*. Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Aufgrund der hohen Auflösung sowie des ausgeprägten Grads an Beschädigungen mussten zahlreiche Messpunkte ausgeschlossen werden. Dennoch verbleiben ausreichend Daten, um die Verteilung der Einsatzfeldstärken mit hinreichender Statistik zu fitten. Der Fit ergibt einen Erwartungswert $\langle E_{on} \rangle$ von $(235.1 \pm 2.7)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und eine Standardabweichung s_{on} von $(53.1 \pm 1.8)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$.

Als Nächstes wird die Probe $1000C_2$ betrachtet. Hier wird wieder die größere Schrittweite gewählt, um zu vermeiden, dass sich die einzelnen Messpunkte gegenseitig beeinflussen. Die 441 I-E-Kurven werden abermals in einer CCMap dargestellt, mit der SEM-Aufnahme verglichen und in Abbildung 4.35 dargestellt. Der durchschnittliche Strom an der Position der Einsatzfeldstärke beträgt 0.11 µA. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der durch die Strombegrenzung des Netzteils ($\approx 1\,\mu\mathrm{A}$) vorgegebenen maximal möglichen Ströme und ist daher physikalisch nicht plausibel. Der maximal gemessene Strom von 4 µA verdeutlicht, dass Ausreißerwerte das arithmetische Mittel erheblich verzerren. Deshalb kann in diesem Fall der Median hinzugenommen werden. Dieser liegt bei 0.93 nA und deckt sich somit annäherungsweise mit dem angestrebten 1 nA für die Bestimmung der Einsatzfeldstärke.

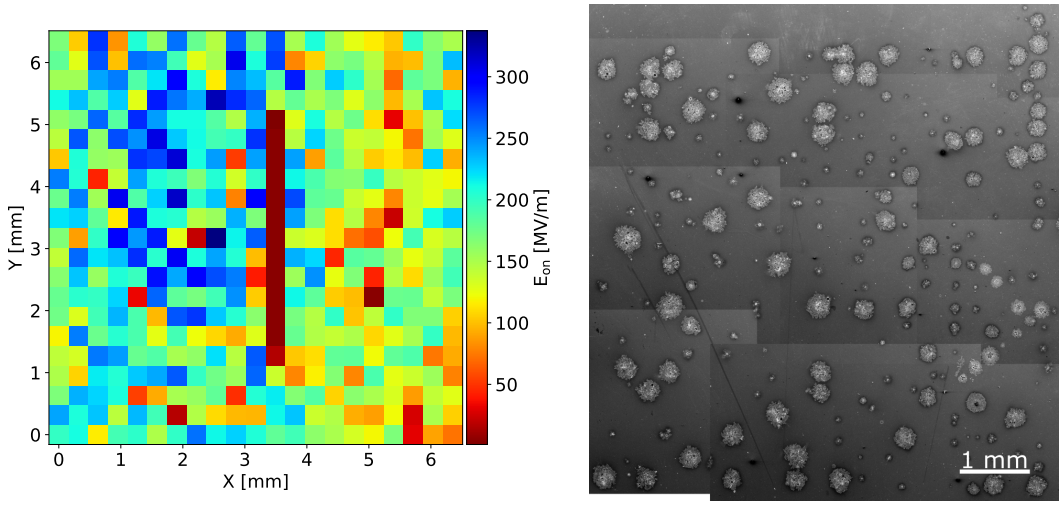

Abbildung 4.35: *Die CCMap (links) und zusammengesetzte SEM-Aufnahme (rechts) der gemessenen Fläche von Probe* $1000C_2$*. Es ist zu erkennen, dass die FE die Schicht stark beschädigt.*

Die CCMap zeigt, dass die Einsatzfeldstärken nicht homogen verteilt sind. Im oberen rechten Teil der CCMap sind deutlich höhere Einsatzfeldstärken gemessen worden als im restlichen Teil. Weiterhin existiert hier in der Mitte der CCMap ein Streifen mit sehr niedriger Einsatzfeldstärke, welcher höchstwahrscheinlich ein Messartefakt ist. Dieser wird über das Setzen eines Schwellwertes von E_S=25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ herausgefiltert. Vereinzelt werden Messpunkte mit Einsatzfeldstärken von $E_{on} < 100\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ beobachtet. Die Messung an jedem Punkt ist unabhängig von den Messungen an benachbarten Punkten. Frühere CCMaps zeigen, dass Beschädigungen sowohl während der Up- als auch der Down-Richtung auftreten können. Die lokal niedrigen Einsatzfeldstärken deuten darauf hin, dass die Schichtadhäsion an diesen Positionen reduziert ist, was eine Ablösung der Schicht begünstigen könnte. Ein Vergleich mit der SEM-Aufnahme zeigt ein ähnliches Schadensbild wie das der Probe $1000C_1$. Es existieren auch hier Beschädigungen mit einem Durchmesser des Kegelstumpfes, aber es finden sich auch deutlich kleinere Beschädigungen. Die Häufigkeit der kleinen Beschädigungen nimmt bei der Probe $1000C_2$ im Vergleich zu Probe $1000C_1$ deutlich zu. Die Einteilung in die Kategorien des Strom-Feld-Verhalten wird in Abbildung 4.36 dargestellt, und zeigt, dass die Beschädigungen und ihre Größe unabhängig vom Strom-Feld-Verhalten sind.

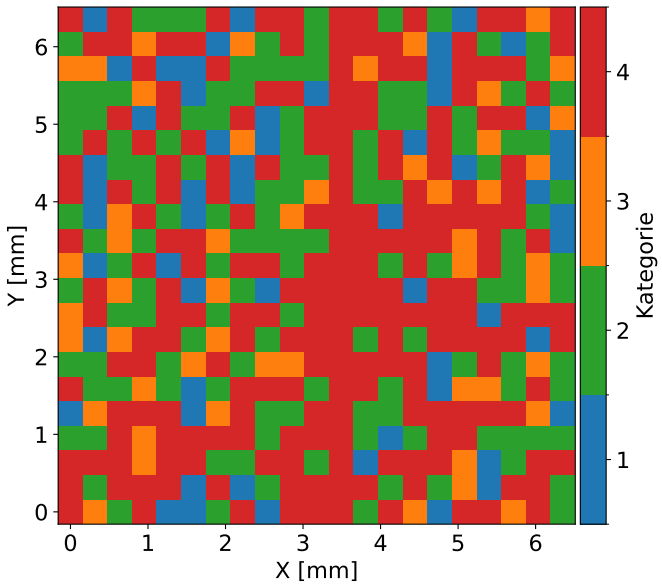

Abbildung 4.36: *Erstellte Colormap von β der Probe $1000C_2$, die jeden Messpunkt in eine Kategorie des Strom-Feld-Verhalten einteilt. Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung.*

Die Messartefakte in der CCMap sind hier eindeutig als Aktivierungen einzuordnen. Die gemessenen Einsatzfeldstärken sind alle kleiner als $1\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und weisen Ströme von ungefähr $1\,\mu\mathrm{A}$ auf. Eine plausible Erklärung für diese niedrigen Einsatzfeldstärken könnte sein, dass sich im Zuge vorheriger Abplatzungen vom Schichtmaterial sich etwas NbTiN an der Testspitze angeheftet hat und dort zu einer starken Feldüberhöhung führt. Durch die hohen Ströme und Blitzendladungen wird dann diese Mikrospitze langsam wieder entfernt und die Einsatzfeldstärken normalisieren sich wieder.
Die Einsatzfeldstärkenverteilung wird im Histogramm in Abbildung 4.37 gezeigt. Da die Schrittweite ausreichend groß ist und sich somit die Messpunkte nicht gegenseitig beeinflussen, müssen nur wenige Messpunkte aussortiert werden. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um die Punkte, die zu den Messartefakten gehören.

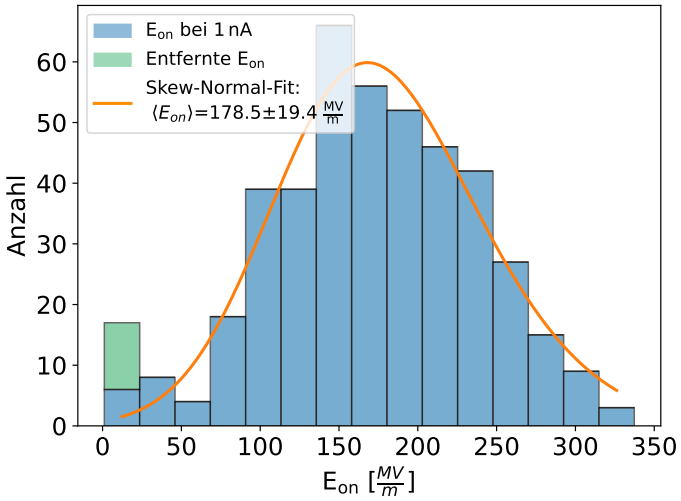

Abbildung 4.37: *Histogramm der Einsatzfeldstärkenverteilung von Probe* $1000C_2$*. Die korrigierten Einsatzfeldstärken werden mit einem Skew-Normal-Fit gefittet.*

Der Fit der Skew-Normal-Verteilung ergibt einen Erwartungswert $\langle E_{on} \rangle$ von $(178.5 \pm 19.4)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und eine Standardabweichung s_{on} von $(66.5 \pm 19.6)\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Die relativ große Standardabweichung im Verhältnis zum Erwartungswert lässt sich damit begründen, dass, wie bereits oben beschrieben, verschiedene Bereiche mit stark unterschiedlichen Einsatzfeldstärken existieren.

Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Spannung und Beschädigungsgrad

Die SEM-Aufnahmen aller Proben zeigen deutliche, durch Feldemission induzierte Oberflächenveränderungen. Bisher ist immer nur die Aussage getroffen worden, dass die Oberfläche leicht oder stark beschädigt wurde. In den SEM-Aufnahmen lassen sich mit dem Auge die unbeschädigten von den beschädigten Bereich gut unterscheiden: Die unbeschädigten Bereiche wirken homogen, zeigen eine glatte Oberfläche und sind in einem einheitlich grau gefärbt. Beschädigungen zeigen lokal hellere oder dunklere Bereiche und sind stark aufgeraut. Um quantitative Aussagen über den Beschädigungsgrad der Proben treffen zu können, müssen die SEM-Bilder mithilfe eines *Python 3*-Skriptes ausgewertet werden. Hierfür werden zuerst alle SEM-Aufnahmen so zugeschnitten, dass möglichst genau nur der tatsächliche Messbereich enthalten ist. Zur Unterdrückung hochfrequenter Intensitätsschwankungen, die auf elektronisches Detektorrauschen zurückzuführen sind und nicht mit realen Oberflächendefekten korrelieren, wird das Bild mittels eines Gauß-Filters geglättet. Da reale Defektstrukturen eine deutlich größere laterale Ausdehnung als einzelne Pixel aufweisen, werden diese durch die gewählte Filterung nicht unterdrückt. Als Nächstes wird die absolute Differenz zwischen dem geglätteten Bild und dem Originalbild berechnet, um alle positiven und negativen Abweichungen von der geglätteten Oberfläche hervorzuheben. Dann wird ein Segmentierungsverfahren angewendet, bei dem ein Grauwert *gray_threshold* als Schwellwert ausgewählt wird, der das Bild in Hintergrund und Vordergrund unterteilt. Hierbei ist der Hintergrund die unbeschädigte Schicht und der Vordergrund die Beschädigungen. Da die daraus resultierenden Defektregionen lückenhaft sein können, werden zwei morphologische Operationen, *Dilation* und *Erosion*, durchgeführt, um Defekte vollständig zu füllen. Um ein bestmögliches Ergebnis zu erzielen, wird die Anzahl der Iterationen *morph_iteration* angepasst. Dies liefert ein

Binärbild, in dem unbeschädigte Pixel p_{ub} in schwarz und beschädigte Pixel p_b in weiß dargestellt werden. Anschließend wird aus der Anzahl der als defekt markierten Pixeln und der Gesamtanzahl aller Pixel der Beschädigungsgrad $\eta = \frac{Anzahl(p_b)}{Anzahl(p_b+p_{ub})}$ bestimmt. Zur Fehlerabschätzung wurde untersucht, inwieweit das Ergebnis von den Bildverarbeitungsparametern *gray_threshold* und *morph_iteration* abhängt. Hierzu wurden die beiden Parameter innerhalb eines plausiblen Bereichs variiert und der resultierende Einfluss auf den berechneten Beschädigungsgrad abgeschätzt. Aus dieser Sensitivitätsanalyse ergibt sich, dass eine relative Unsicherheit von etwa 10 % eine realistische Fehlerabschätzung darstellt. Die Bestimmung des Beschädigungsgrades wird für alle Proben bis auf die Proben $Unbehandelt_5$ und $900C_2$ durchgeführt. In beiden Fällen ist das Raster des Messung gut zu erkennen, was ein Abzählen der beschädigten Messpunkte erlaubt. Da hier die Größe der Beschädigung nicht berücksichtigt wird und aufgrund der größeren Schrittweite ein größerer Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten besteht, der stets auch unbeschädigte Oberflächenbereiche umfasst, wird auch hier eine Unsicherheit von 10 % als realistisch angesehen. Abbildung 4.38 zeigt die resultierenden Binärbilder der verschiedenen Proben.

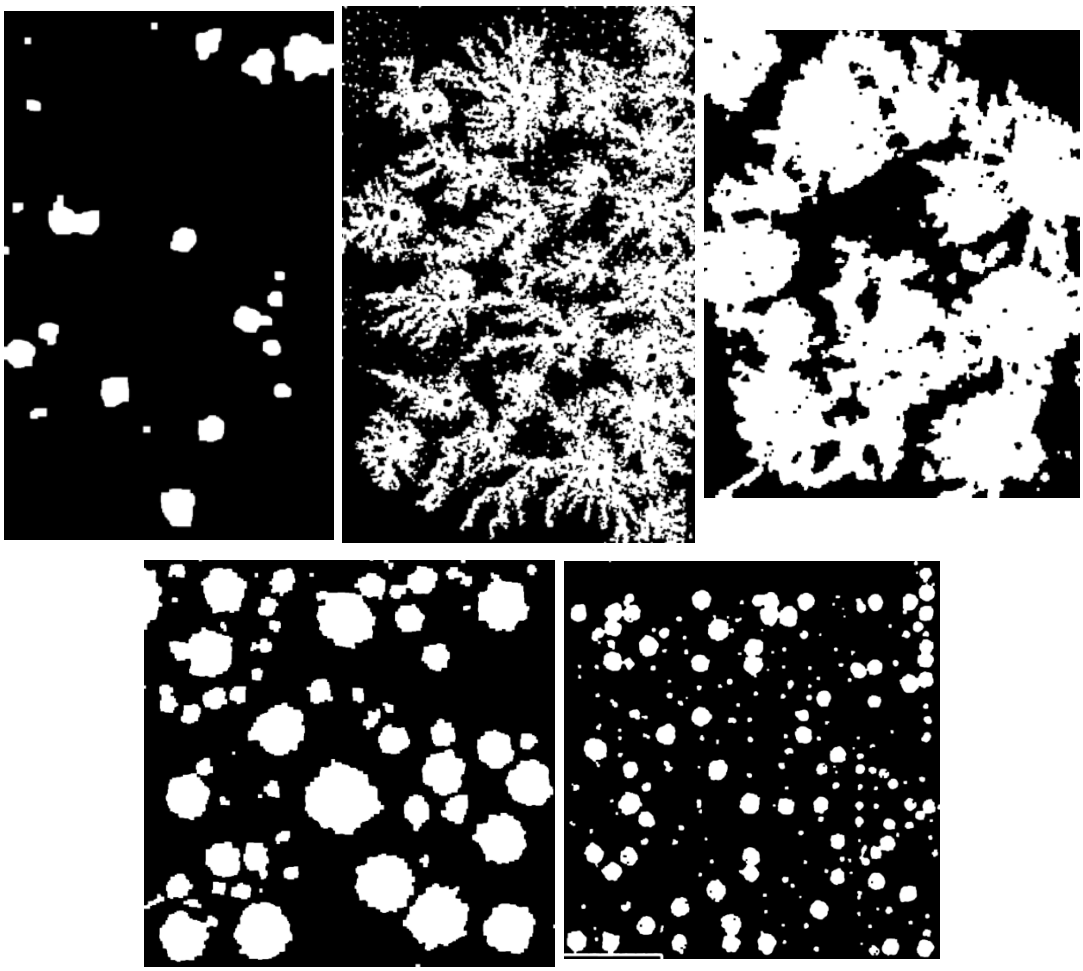

Abbildung 4.38: *Darstellung der aus der Bildverarbeitung resultierenden Binärbilder der Oberflächenbeschädigungen für die Proben* $Unbehandelt_1$ *(oben links),* $Unbehandelt_3$ *(oben Mitte),* $900C_1$ *(oben rechts),* $1000C_1$ *(unten links) sowie* $1000C_2$ *(unten rechts).*

Die resultierenden Binärbilder geben präzise die Beschädigungen in den Originalaufnahmen wieder. So sind die Lichtenberg-Figuren der Probe $Unbehandelt_3$ und auch die lückenhaften Beschädigungen der Probe $900C_1$ zu erkennen . Durch den anschließenden Pixelabgleich werden die Beschädigungsgrade η der einzelnen Proben bestimmt. Diese sind in Tabelle 4.15 zu finden.

Tabelle 4.15: *Berechnete Beschädigungsgrade der Oberfläche der einzelnen NbTiN-Proben.*

Probe	η [%] $\pm$ 10 % rel.
$Unbehandelt_1$	5.9
$Unbehandelt_3$	67.4
$Unbehandelt_5$	43.1
$900C_1$	59.2
$900C_2$	90.5
$1000C_1$	28.3
$1000C_2$	13.9

Im direkten Vergleich lässt sich keine starke Korrelation zwischen dem Ausheizen der Proben und den Oberflächenbeschädigungen erkennen. Probe $Unbehandelt_1$ besitzt trotz keiner Behandlung und hoher Verschmutzung des Wafers den niedrigsten Beschädigungsgrad. Danach folgen die Proben, die bei 1000 °C ausgeheizt wurden, wobei hier zwischen den Proben $1000C_1$ und $1000C_2$ ein größerer Unterschied in η erkennbar ist. Dann folgen die restlichen unbehandelten Proben sowie die Proben, die bei 900 °C ausgeheizt wurden. Die Probe $900C_1$ weist trotz einer Wärmebehandlung den größten Beschädigungsgrad auf. Um die Daten richtig einordnen zu können, werden die Beschädigungsgrade sowohl mit der Kristallitgröße L als auch mit der berechneten Eigenspannung σ verglichen und in Abbildung 4.39 dargestellt.

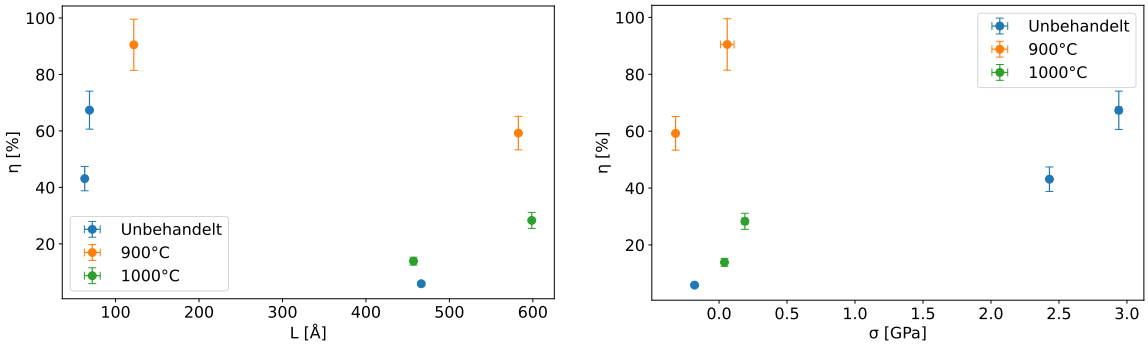

Abbildung 4.39: *Gegenüberstellung der Kristallitgröße L (links) und der Eigenspannung σ (rechts) gegen den Beschädigungsgrad η.*

Bei der Betrachtung der beiden Abbildungen fällt auf, dass es einen Zusammenhang zwischen hohem Beschädigungsgrad und niedriger Kristallitgröße beziehungsweise hoher Eigenspannung gibt. Allerdings lassen sich die Ergebnisse der Probe $900C_1$ hier nicht in diesen Trend einordnen. Die Probe besitzt sowohl eine große Kristallitgröße als auch eine geringe Eigenspannung, dennoch ist der Beschädigungsgrad mit fast 60 % sehr groß. Der auffällige hohe Beschädigungsgrad von Probe $900C_1$ kann nicht ausschließlich materialbedingt sein, sondern zumindest teilweise durch die Messgeometrie erklärt werden. Bei der Probe $900C_1$ ist die Schrittweite so gewählt, dass die Spitze einen Überlapp mit bereits zuvor untersuchten

Bereichen hat. Trifft die Spitze auf eine bereits beschädigte Stelle, zeigen die Ränder dieser Defekte eine erhöhte Anfälligkeit für weitere Schäden. Dies ist plausibel, da an scharfen Kanten und tentakelartigen Ausläufern die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat stark reduziert ist und sich dort bevorzugt Degradierungsvorgänge fortsetzen [132]. Somit kann der ungewöhnlich hohe Beschädigungsgrad von Probe $900C_1$ trotz großer Kristallitgröße und geringer Eigenspannung durch die Messgeometrie erklärt werden. Der Vergleich der CCMap mit der SEM-Aufnahme der Probe $900C_1$ zeigt, dass sich an Stellen hoher Einsatzfeldstärke Beschädigungen befinden können, was diese These weiter stützt. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Probe $1000C_1$ zu erkennen. Hier ist die Schrittweite ebenfalls so gewählt worden, dass ein Überlapp vorhanden ist. Der Beschädigungsgrad ist mehr als doppelt so groß im Vergleich zur Probe $1000C_2$, trotz vergleichbarer Kristallitgröße und Eigenspannung. Da die Probe $1000C_1$ im Vergleich zu Probe $900C_1$ eine größere Überlappung der Messpunkte hat, kann die Messgeometrie als Ursache für den Unterschied im Beschädigungsgrad ausgeschlossen werden. Der deutlich geringere Beschädigungsgrad bei Probe $1000C_1$ deutet darauf hin, dass die Schicht unter den spezifischen FESM-Messbedingungen eine geringere Anfälligkeit für feldemissionsinduzierte Delamination aufweist. Dies könnte mit einer verbesserten Grenzflächenhaftung infolge der erhöhten Ausheiztemperatur zusammenhängen. Die Probe $900C_2$ zeigt ebenfalls einen hohen Beschädigungsgrad bei vergleichsweise kleinen Kristallitgrößen ($L \approx 120\,\text{Å}$) und leichter Zugspannung. Da für diese Probe keine Überlappung der Messpunkte vorgelegen hat, ist ein Messartefakt als alleinige Ursache unwahrscheinlich. Vielmehr unterstützt dieser Befund die Beobachtung, dass eine geringe Kristallitgröße mit erhöhter Anfälligkeit für feldemissionsinduzierte Beschädigungen korreliert ist. Dies ist durch die Funktion von Korngrenzen als Schwachstellen mit stark gestörter atomarer Ordnung und hoher Fehlstellenkonzentration erklärbar. Analog zu Beobachtungen in Halbleiterkristallen können Korngrenzen lokal die Elektronenmobilität verändern und als Initiationspunkte für Beschädigungen fungieren [133]. Auch in Metallen werden Leitungselektronen an Defekten, d. h. an Orten gestörter Gitterperiodizität wie Korngrenzen, gestreut, was substantiell zum elektrischen Widerstand beiträgt [134]. Je kleiner die Kristallitgröße ist, desto dichter sind die Korngrenzen, wodurch die Wahrscheinlichkeit für lokale Defekte und damit für einen höheren Beschädigungsgrad steigt. Hohe Eigenspannungen im Material können diesen Effekt zusätzlich verstärken, da dies die Korngrenzen weiter schwächt und sich somit Beschädigungen leichter formen können. Im Abschnitt 4.3 wurde gezeigt, dass die Substrate der Proben $Unbehandelt_1$ und $1000C_2$ stark verunreinigt sind und das die untersuchten Schichtsysteme auf diesen Verunreinigungen gewachsen sind. Starke Verschmutzungen des Substrats führen häufig zu einer schlechten Adhäsion der Schicht [135]. Allerdings zeigen gerade diese beiden Proben die niedrigsten Beschädigungsgrade aller untersuchten Proben. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass der zwischen Substrat und Schicht vorhandene Kohlenstoff als nachgiebige Zwischenschicht wirkt und dadurch thermische Spannungen aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten teilweise kompensiert werden könnten. Ähnliche Effekte wurden bereits für TiN/Ti-Mehrschichtsysteme beschrieben, bei denen eine Ti-Zwischenschicht den inneren Stress deutlich reduziert [136]. Auch eine AlN-Zwischenschicht kann den Stress in GaN-Schichten effektiv minimieren [137]. Die an den NbTiN-Proben durchgeführten Spannungsmessungen zeigen, dass die Proben $Unbehandelt_1$ und $1000C_2$ die geringsten Eigenspannungen aller untersuchten Proben aufweisen. Dabei fällt insbesondere auf, dass Probe $1000C_2$ im Vergleich zu Probe $1000C_1$ nochmals eine deutlich reduzierte Eigenspannung besitzt. Diese zusätzliche Reduktion der Eigenspannung könnte, in Kombination mit der größeren Kristallitgröße, könnte eine möglicherweise reduzierte Grenzflächenhaftung teilweise kompensieren und so den geringeren Beschädigungsgrad erklären.

Entwicklung der Einsatzfeldstärke durch die Probenbehandlung

In Abschnitt 4.4.2 wurden die Einsatzfeldstärken jeder Probe anhand von CCMaps bestimmt und als Histogramme dargestellt. Während dort die jeweiligen Verteilungen sowie die Erwartungswerte $\langle E_{on} \rangle$ einzeln vorgestellt wurden, erfolgt im Folgenden eine vergleichende Betrachtung dieser Werte. Ziel ist es, die Entwicklung der mittleren Einsatzfeldstärke in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung der Proben systematisch zu analysieren und mögliche Trends zu identifizieren. In Tabelle 4.16 sind die einzelnen Erwartungswerte und Standardabweichungen der verschiedenen Proben dargestellt.

Tabelle 4.16: *Erwartungswerte $\langle E_{on} \rangle$ und Standardabweichung s_{on} der Einsatzfeldstärken der NbTiN-Proben.*

Probe	$\langle E_{on} \rangle$ $[\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}]$	s_{on} $[\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}]$
$Unbehandelt_1$	133.9 ± 8.8	40.6 ± 3.9
$Unbehandelt_3$	60.0 ± 10.0	-
$Unbehandelt_5$	49.2 ± 2.48	17.3 ± 2.4
$900C_1$	197.8 ± 3.4	46.3 ± 2.5
$900C_2$	185.2 ± 9.7	58.5 ± 6.9
$1000C_1$	235.1 ± 2.7	53.2 ± 1.8
$1000C_2$	178.5 ± 19.4	66.5 ± 19.6

Der Vergleich der Erwartungswerte der verschiedenen Proben zeigt, dass sich durch die Wärmebehandlung die durchschnittlichen Einsatzfeldstärken generell stark erhöhen. Im unbehandelten Zustand dominieren Einsatzfeldstärken im Bereich von 50-60 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$, wohingegen sich die Einsatzfeldstärken nach einer Behandlung zwischen 185-235 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ liegen. Wie bereits im Abschnitt 4.4.2 diskutiert wurde, ist die Adhäsion der unbehandelten NbTiN-Schicht zum Substrat deutlich geringer als die der behandelten NbTiN-Schicht. Infolgedessen löst sich die Schicht bei niedrigeren Einsatzfeldstärken ab und begrenzt somit die maximal nutzbaren Feldstärken. Allerdings zeigt vor allem die Probe $Unbehandelt_1$, aber auch die anderen unbehandelten Proben (siehe Abbildungen 4.19 und 4.21), dass eine stabile unbehandelte Schicht im Mittel Feldstärken von ungefähr 140 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ erreichen kann. Eine Wärmebehandlung bei 1000 °C zeigt im Vergleich zu 900 °C in den vorliegenden Daten keine eindeutige systematische Veränderung der Einsatzfeldstärke. So besitzt die Probe $1000C_2$ mit (178.5 ± 19.4) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ den niedrigsten und Probe $1000C_1$ mit (235.1 ± 2.7) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ den höchsten Erwartungswert der Einsatzfeldstärke, aber sowohl Probe $900C_1$ als auch Probe $900C_2$ zeigen ähnliche Erwartungswerte der Einsatzfeldstärke. Die Datenlage ist zu klein, um einen signifikanten Unterschied zwischen beiden Behandlungstemperaturen feststellen zu können.
Die Erhöhung der Einsatzfeldstärke durch die Wärmebehandlung kann teilweise durch die Reduzierung der makroskopischen Oberflächenrauheit begründet werden. Eine Reduzierung der Mikrospitzen reduziert gleichzeitig den geometrischen Feldüberhöhungsfaktor β, was zu niedrigeren Einsatzfeldstärken führt. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt sind die makroskopischen Rauheiten R_a und R_z der behandelten Proben ungefähr 30 % niedriger als die der Unbehandelten. Gleichzeitig steigt der Erwartungswert der Einsatzfeldstärken um etwa 30 %. Allerdings kann dies nicht alleine auf den Effekt der Oberflächenrauheit zurückgeführt werden. Ein Argument dagegen sind die Ergebnisse der Probe $Unbehandelt_1$. Hier sind die Kennwerte wie Kristallitgröße, Netzebenen, Eigenspannung und Rauheit der behandelten Proben sehr ähnlich, trotzdem fallen die Einsatzfeldstärken geringer aus. Eine mögliche Erklärung ist, dass während der Wärmebehandlung Verunreinigungen, insbesondere leichte Elemente wie Was-

serstoff, Sauerstoff oder Kohlenstoff, teilweise aus der Schicht diffundieren können oder sich an Korngrenzen anreichern. Dadurch verringert sich die Defektdichte und die elektronische Leitfähigkeit der Schicht wird homogener. Eine solche Verbesserung der elektrischen Homogenität reduziert lokale Feldverstärkungen und kann somit zu einer höheren Einsatzfeldstärke führen. Dies wurde bereits an reinen Nb-Schichten gezeigt [138]. Eine Wärmebehandlung zwischen 600 °C und 800 °C zeigen eine Verbesserung der Einsatzfeldstärke von 13.5 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auf 15.3 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Ein ähnlicher Effekt ist aus SRF-Cavities bekannt, bei denen die sogenannte wasserstoffinduzierte Q-Verschlechterung auftritt [21]. Dabei führen eingelagerten Wasserstoffatome zur Bildung von Niob-Hydriden, die lokale Verlustzentren bilden und die maximale Feldstärke begrenzen. Durch geeignete Wärmebehandlungen kann der Wasserstoff ausdiffundieren, wodurch sich die Homogenität der Schicht verbessert und höhere Feldstärken erreicht werden können. Ein vergleichbarer Mechanismus, also die Reduktion von Defekten oder leichten Verunreinigungen während der Wärmebehandlung, könnte auch bei den NbTiN-Schichten zu den beobachteten höheren Einsatzfeldstärken beitragen [139]. Nichtsdestotrotz zeigen die Daten, dass sich eine Wärmebehandlung positiv auf die Einsatzfeldstärke auswirkt. Wie in Abschnitt 4.4.2 diskutiert wurde, zeigen die behandelten Proben eine deutlich geringere Anfälligkeit für feldemissionsinduzierte Delamination. Dies ermöglicht es der Schicht, unter den gegebenen Messbedingungen höhere Feldstärken zu erreichen, bevor Beschädigungen auftreten. Dies hat zur Folge, dass die Schicht höhere Feldstärken aushalten kann, bevor es zu Beschädigungen kommt. Allerdings weisen die vergleichsweise großen Standardabweichungen s_{on} in Kombination mit den Schadensbildern darauf hin, dass es lokal weiterhin zu Schwankungen der Adhäsion kommt, sodass die Stabilität nicht über die gesamte Probenfläche homogen ist. Außerdem können lokal auftretende Mikrospitzen an diesen Stellen die Einsatzfeldstärke reduzieren. Insgesamt lässt sich s_{on} daher als grobes Maß für die laterale Homogenität interpretieren, wobei aufgrund der limitierten Messanzahl eine eindeutige quantitative Aussage nicht möglich ist. Die Probe $Unbehandelt_3$ stellt einen Sonderfall dar. Das hier beobachtete geringe s_{on} ist nicht Ausdruck einer besonders homogenen Schicht, sondern resultiert daraus, dass die Lichtenberg-Figuren in die zu messenden Bereiche hineinlaufen und dadurch die Verteilung künstlich verengen. Der Wert ist daher nur eingeschränkt mit den anderen Proben vergleichbar.

Kapitel 5

Charakterisierung von Nb_3Sn-Schichten

Neben NbTiN gelten auch Nb_3Sn-Dünnschichten als vielversprechendes Material für supraleitende Beschleunigerstrukturen. In diesem Kapitel werden zwei unterschiedliche, auf Nb_3Sn basierende Schichtsysteme untersucht. Dabei handelt es sich zum einen um eine Nb_3Sn-Schicht auf einem Nb-Substrat und zum anderen um ein Nb_3Sn/Nb-Mehrschichtsystem auf einem Cu-Substrat. Kupfer besitzt im Vergleich zu Niob eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen und ist daher als Basismaterial für Cavities besonders interessant. Bei einer Temperatur von 4.2 K und einem Reinheitsgrad von RRR=300 beträgt die Wärmeleitfähigkeit von Kupfer etwa 2000 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{mK}}$ [140, S. 7.19], während Niob unter vergleichbaren Bedingungen lediglich Werte von ungefähr 100 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{mK}}$ erreicht [141]. Darüber hinaus zeichnet sich Kupfer durch eine deutlich bessere mechanische Bearbeitbarkeit sowie geringere Materialkosten aus. Die hohe Duktilität erleichtert die Fertigung komplexer Geometrien, während die ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit zu einer effektiveren Abfuhr lokaler Wärmebelastungen führt. Dies erhöht die thermische Stabilität der Struktur und reduziert das Risiko von Quench-Ereignissen. Aufgrund dieser Kombination aus thermischen, mechanischen und wirtschaftlichen Vorteilen stellt Kupfer ein äußerst attraktives Basismaterial für beschichtete supraleitende Cavities dar [142]. Zur Charakterisierung werden zunächst XRD-Messungen durchgeführt, um die Ausbildung der A15-Phase (siehe Abschnitt 5.2) nachzuweisen. Zusätzlich wird die Oberflächenmorphologie mit dem SEM untersucht. Durch den Einsatz des Rückstreukontrasts lässt sich insbesondere die Homogenität der Zinnverteilung bewerten. Rauheitsmessungen mit dem OP liefern weitere Informationen zur Topographie. Abschließend werden Feldemissionsmessungen durchgeführt, die die maximal erreichbaren Einsatzfeldstärken der Nb_3Sn-Schichten aufzeigen.

5.1 Die Nb_3Sn-Probensysteme

Es werden zwei unterschiedliche Nb_3Sn-Probensysteme untersucht. Das erste System besteht aus einer 1 µm dicken Nb_3Sn-Schicht auf einem Nb-Substrat. Im zweiten Fall wurde zunächst ein 10 µm dicker Nb-Film auf ein Cu-Substrat mittels Sputtern abgeschieden, auf den anschließend eine 0.5 µm dicke Nb_3Sn-Schicht gebildet wurde. Die Nb-Zwischenschicht dient dabei zum einen als Nb-Donator für die Bildung der Nb_3Sn-Phase im Rahmen der Bronzeroute und wirkt zum anderen als Diffusionsbarriere, die eine Cu-Diffusion aus dem Substrat in die Nb_3Sn-Schicht verhindert [143, 144]. Es werden zwei verschiedene Substrate verwendet. Zum einen massive Substrate mit den Abmessungen 30 mm·20 mm·3 mm, bestehend entweder aus Niob oder aus Kupfer. Zum anderen kommen dünne Niob-Bleche mit den Abmessungen 20 mm·10 mm·0.5 mm zum Einsatz. Die Proben wurden von Lu bereitgestellt [145]. Zur Herstellung der Nb_3Sn-Schichten wurde die sogenannte Bronzeroute in Kombination mit elektrochemischer Abscheidung gewählt [145, 146]. Dabei wird zunächst eine Cu/Sn-Schicht auf das Substrat aufgebracht und bei 210 °C geglüht, um die Bildung einer Cu–Sn-Bronzephase einzuleiten. Im Anschluss erfolgt ein Tempern bei 400 °C, wodurch sich eine Cu-Nb-Sn-Zwischenphase bildet. Diese Phase ist entscheidend für die späteren Eigenschaften der Nb_3Sn-Schicht, da sie unter anderem die Kristallitgröße, die Sn-Konzentration sowie die Orientierung der Netzebenen vorgibt. Die eigentliche Nb_3Sn-A15-Phase entsteht schließlich durch ein Hochtemperatur-Tempern bei 700 °C. Diese Temperatur ist im Vergleich zu konventionellen Herstellungsverfahren relativ niedrig, da für Nb_3Sn üblicherweise Temperaturen im Bereich von etwa 900–1200 °C verwendet werden [147]. Solch hohe Temperaturen sind jedoch für Cu-Substrate problematisch und können zu unerwünschter Diffusion und strukturellen Veränderungen führen [148]. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass höhere Tempertemperaturen ($T > 600,^\circ$ C) grundsätzlich einen positiven Einfluss auf die supraleitende Übergangstemperatur T_c haben können [30, 143]. Nach Abschluss der Reaktion wird die verbleibende, oberflächliche Bronzeschicht durch Elektropolitur entfernt [145]. Details zur Herstellung der Proben mit Nb-Substrat finden sich in [145], während die Herstellung der Proben mit Cu-Substrat in [146] beschrieben sind.
Die Proben mit Nb-Substrat werden entweder im unbehandelten Zustand (U) belassen oder anschließend mit Königswasser (KW, einem Gemisch aus konzentrierter Salzsäure (HCl) und Salpetersäure (HNO_3) im Verhältnis 3:1), sowie mit Flusssäure (HF) behandelt. Im folgenden Kapitel werden diese Proben gemäß dem Schema [*Nb_3Sn-Substrat-Kürzel*] bezeichnet. Die Proben mit Cu-Substrat unterscheiden sich hinsichtlich der Schichtdicke der gesputterten Nb-Zwischenschicht. Zudem wurden die Sputterparameter angepasst, um dichtere Nb-Schichten zu erzeugen. Für die Proben mit Cu-Substrat wird daher anstelle eines Behandlungskürzels ein Kürzel verwendet, das die Schichtdicke der Nb-Zwischenschicht in µm angibt und zusätzlich kennzeichnet, ob die Beschichtungsparameter modifiziert wurden (m). Auch diese Bezeichnungen folgen dem Schema [*Nb_3Sn-Substrat-Kürzel*]. Die Anpassungen der Beschichtungsparameter erfolgten über den Partialdruck des Argon-Sputtergases, die Substrattemperatur sowie die Kathodenleistung. Für die Proben *Nb_3Sn-Cu*-10 und *Nb_3Sn-Cu*-30*m* wurde ein Partialdruck von 2 Pa verwendet, während für Probe *Nb_3Sn-Cu*-10*m* ein reduzierter Druck von 0.8 Pa zum Einsatz kam. Die Substrattemperatur betrug für die Proben *Nb_3Sn-Cu*-10 und *Nb_3Sn-Cu*-10*m* 180 °C, für Probe *Nb_3Sn-Cu*-30*m* hingegen 300 °C. Die Kathodenleistung wurde bei den Proben *Nb_3Sn-Cu*-10 und *Nb_3Sn-Cu*-30*m* auf 600 W eingestellt, bei Probe *Nb_3Sn-Cu*-10*m* jedoch auf 400 W. Eine Übersicht aller verwendeten Proben sowie der jeweiligen Behandlungen ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: *Auflistung der verschiedenen Nb_3Sn-Proben. Die Abkürzungen U, KW und HF stehen für Unbehandelt, Königswasser und Flusssäure. Die bei den Proben Nb_3Sn-Cu verwendeten Abkürzungen geben die Nb-Schichtdicke an und ob die Sputterparameter angepasst worden sind.*

Probe	Nb_3Sn-Nb-B			Nb_3Sn-Cu-K		
Behandlung/Kürzel (B/K)	U	KW	KWHF	10	10m	30m
Schichtdicke Nb_3Sn [µm]	1	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5
Schichtdicke Nb [µm]	-	-	-	10	10	30
Substratdicke [mm]	3	0.5	0.5	3	3	3

Die Proben Nb_3Sn-Nb-U und Nb_3Sn-Cu verwenden das 3 mm dicke Substrat, wohingegen Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ das Niob-Blech als Substrat verwenden.

5.2 Kristallstrukturanalyse mittels XRD

Dieses Kapitel beschreibt die Untersuchung von Nb_3Sn-Schichten hinsichtlich ihrer Kristallstruktur. Hierfür wird als Grundlage ein simuliertes Nb_3Sn-Diffraktogramm genutzt. Es wird überprüft, ob die A15-Struktur ausgebildet ist. Darüber hinaus wird untersucht, ob weitere kristalline Phasen vorliegen, Hinweise auf amorphe Nb–Sn-Phasen existieren oder sich Rückstände der Cu–Sn-Bronzephase nachweisen lassen. Über die Einzel-Voigt-Analyse und der Williamson-Hall-Methode werden die Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen bestimmt und miteinander verglichen.
Die XRD-Messungen erfolgen im Winkelbereich von $2\Theta = 32° - 90°$ auf einer Fläche von 10 mm·10 mm.

Simulation eines idealen Nb_3Sn-Diffraktogramms

Nb_3Sn kristallisiert in der A15-Struktur [149]. Diese Struktur ist charakteristisch für eine ganze Klasse von intermetallischen Verbindungen, zu denen zahlreiche technisch relevante Supraleiter mit vergleichsweise hohen kritischen Temperaturen gehören [150]. Hierzu zählen beispielsweise Nb_3Ge ($T_c = 22.3\,K$) und Nb_3Al ($T_c = 18.8\,K$) [150]. Die Strukturdaten von Nb_3Sn sind in Tabelle 5.2 zu sehen und stammen aus der Materials Project Database [151].

Tabelle 5.2: *Strukturdaten und Gitterparameter der Nb_3Sn-Kristallstruktur, entnommen aus der Materials Project Database [149].*

Ion	Z	x	y	z
Sn	50	0	0	0
Nb	41	0.25	0	0.5
Gitterparameter	Raumgruppe		Pm3$^-$n (Nr. 223)	
	a = b = c		5.32 Å	
	$\alpha_{EZ} = \beta_{EZ} = \gamma_{EZ}$		90°	

Mithilfe der Strukturparameter lässt sich eine Nb_3Sn-Einheitszelle sowie das dazugehörige Diffraktogramm einer spannungsfreien polykristallinen Probe in Bragg-Brentano Geometrie simulieren. Hierfür wird, wie zuvor bei NbTiN, das Programm *Powdercell* verwendet. Abbildung 5.1 zeigt das simulierte Diffraktogramm von Nb_3Sn.

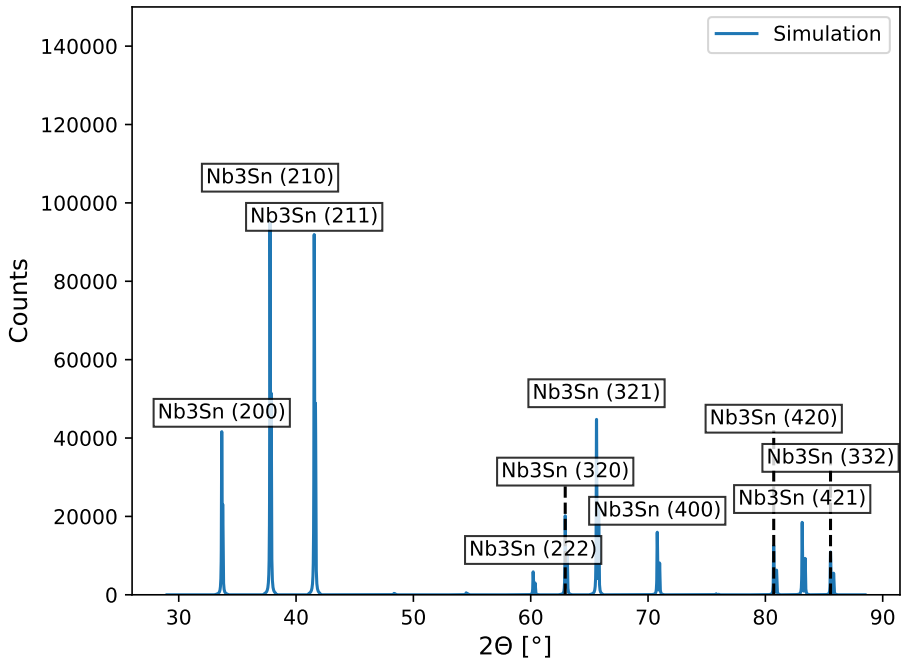

Abbildung 5.1: *Simuliertes Nb_3Sn-Diffraktogramm, welches den Strukturdaten aus Tabelle 5.2 zugrunde liegt.*

Aus der Simulation lassen sich die Beugungswinkel, Netzebenenabstände und Intensitätsverhältnisse entnehmen. Diese Daten werden als Referenzen für die Beurteilung der einzelnen Proben genutzt und sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: *Die simulierten Röntgendiffraktionsdaten für Nb_3Sn wurden mithilfe von Powdercell und den Strukturdaten aus Tabelle 5.2 erzeugt.*

hkl	2Θ [°]	d [Å]	I/I_{210}
110	23.632	3.76181	0.025
200	33.666	2.66000	0.435
210	37.782	2.37918	1
211	41.546	2.17188	0.965
220	48.351	1.88090	0.004
310	54.500	1.68233	0.006
222	60.209	1.53575	0.063
320	62.941	1.47550	0.215
321	65.608	1.42183	0.481
400	70.785	1.33000	0.171
420	80.712	1.18959	0.134
421	83.139	1.16092	0.199
332	85.553	1.13423	0.118

Ergebnisse der XRD-Messungen der Nb_3Sn-Nb-Proben

Zuerst werden die Proben Nb_3Sn-Nb betrachtet. Abbildung 5.2 zeigt die gemessenen Diffraktogramme. Damit die einzelnen Diffraktogramme besser zu erkennen sind, sind die Daten vertikal verschoben dargestellt.

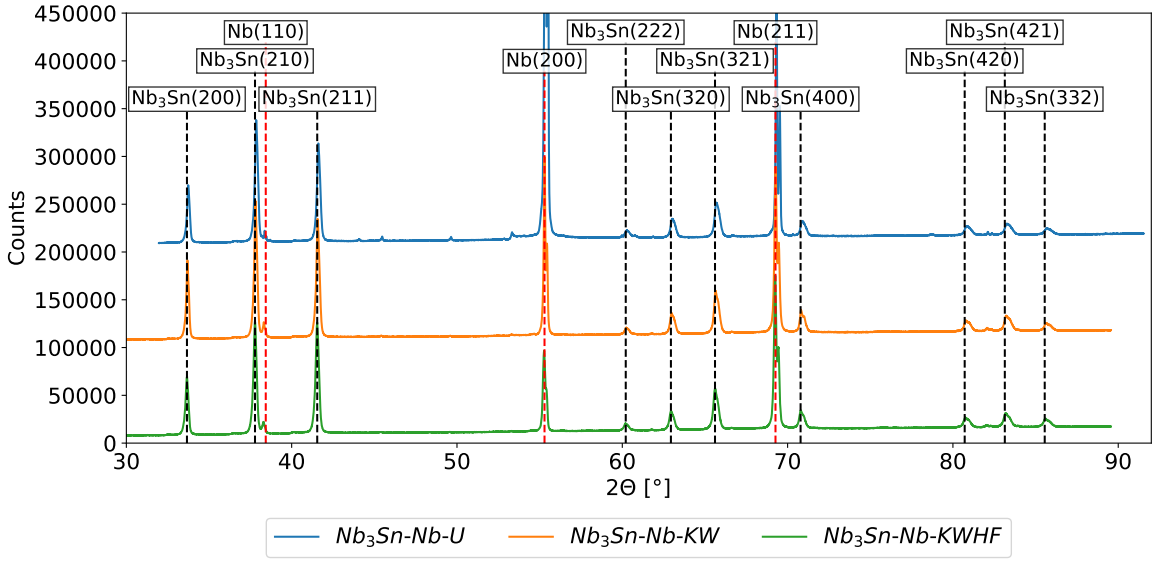

Abbildung 5.2: *XRD-Messungen der Proben Nb_3Sn-Nb. Aus Sichtbarkeitsgründen sind die einzelnen Diffraktogramme vertikal versetzt geplottet.*

Die Diffraktogramme weisen identische Beugungspeaks auf, was auf eine gleiche kristalline Phase und somit auf eine durch die Oberflächenbehandlung unbeeinflusste Gitterstruktur hinweist. Unterschiede zeigen sich lediglich in den Intensitäten der Nb-Reflexe (110), (200) und (211), die dem Nb-Substrat zugeordnet werden können. Diese Intensitätsunterschiede bestätigen die variierende Schichtdicke der unbehandelten Probe im Vergleich zu den behandelten Proben. Zwischen den Proben Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ sind ebenfalls leichte Unterschiede in den Substratpeaks zu erkennen. Da beide Proben eine vergleichbare nominelle Schichtdicke aufweisen, können diese Intensitätsunterschiede neben möglichen lokalen Dickenvariationen auch auf Unterschiede in Textur, Dichte oder Mikrostruktur der Schicht zurückgeführt werden. Die Diffraktogramme bestätigen die Bildung der Nb_3Sn-Phase, wobei mehrere Gitterorientierungen nachgewiesen werden können. Es treten Reflexe der (200)-, (210)-, (211)-, (222)-, (320)-, (321)-, (400)-, (420)-, (421)- und (332)-Netzebenen auf und sind typisch auftauchende Netzebenen der A15-Struktur, die bei der Herstellung über die Bronze-Route [152, 153] oder auch über Sputtern [30] beobachtet werden. Die verschiedenen Peaks werden nach der Einzel-Voigt-Analyse gefittet. Eine Auswahl an gefitteten Peaks und deren Fitparameter sind im Anhang A in den Abbildungen A.25-A.27 und Tabellen A.10-A.12 zu finden. Als Erstes sollen die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Netzebenen der A15-Phase betrachtet werden. Aus Tabelle 5.3 kann entnommen werden, dass bei keiner Vorzugsorientierung die (210)-Netzebene am intensivsten sein sollte. Davon ausgehend werden aus den Amplituden das Intensitätsverhältnisse I/I_{210} berechnet und in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: *Ergebnisse der Intensitätsverhältnisse I/I_{210} der Nb_3Sn-Nb-Proben aus der Einzel-Voigt-Analyse und die relativen Abweichungen δ_{rel} im Bezug auf die Simulation.*

	Nb_3Sn-Nb-U		Nb_3Sn-Nb-KW		Nb_3Sn-Nb-KWHF	
(hkl)	I/I_{210}	δ_{rel} [%]	I/I_{210}	δ_{rel} [%]	I/I_{210}	δ_{rel} [%]
(200)	0.426	-1.15	0.493	12.64	0.473	8.05
(210)	1.000	-	1.000	-	1.000	-
(211)	0.854	-11.92	0.920	-4.66	1.012	4.66
(222)	0.082	27.80	0.076	27.80	0.092	43.77
(320)	0.246	16.23	0.245	16.23	0.259	20.87
(321)	0.482	-0.25	0.524	8.06	0.586	22.61
(400)	0.174	-0.53	0.208	22.88	0.233	34.58
(420)	0.149	11.86	0.130	-3.06	0.153	11.86
(421)	0.200	0.45	0.215	10.50	0.233	15.52
(332)	0.109	-6.38	0.098	-14.89	0.146	27.66

Insgesamt zeigt sich, dass das experimentelle Intensitätsmuster der Proben die simulierten relativen Intensitäten gut widerspiegelt: In allen Fällen bleibt der (210)-Peak mit $I/I_{210}=1$ die dominierende Beugungslinie, wie es auch für statistisch orientiertes Nb_3Sn erwartet wird. Die relative Abweichung ist für diesen Peak definitionsgemäß null, sodass keine Verlagerung des Intensitätsmaximums beobachtet wird. Die Probe Nb_3Sn-Nb-U weist im Mittel die geringsten relativen Abweichungen von den theoretischen Intensitäten auf. Abgesehen von einzelnen Reflexen mit sehr geringer absoluter Intensität, wie zum Beispiel (222), liegen die Abweichungen typischerweise im Bereich von wenigen bis etwa zehn Prozent. Dies deutet darauf hin, dass die Orientierungsverteilung der Nb_3Sn-Kristallite in dieser Probe weitgehend einer nahezu statistischen, pulverähnlichen Verteilung entspricht und nur eine moderate Textur ausgeprägt ist. Für die Proben Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-KWHF fallen die Abweichungen einzelner Reflexe deutlicher aus. Insbesondere höhere Netzebenen wie (321), (400), (421) und (332) zeigen gegenüber der Simulation teils signifikant erhöhte Intensitäten, während andere Peaks, etwa (211), abgeschwächt erscheinen. Dies lässt auf eine veränderte Orientierungsverteilung und damit auf eine moderat ausgeprägte Textur schließen.
Als Nächstes werden die einzelnen Kristallitgrößen betrachtet. Die aus den Fitergebnissen berechneten Kristallitgrößen sind in Tabelle 5.5 darstellt.

Tabelle 5.5: *Ergebnisse der Kristallitgrößen L der Proben Nb_3Sn-Nb aus der Einzel-Voigt-Analyse.*

	(hkl)	Nb_3Sn-Nb-U [Å]	Nb_3Sn-Nb-KW [Å]	Nb_3Sn-Nb-KWHF [Å]
	(200)	693.7 ± 0.3	705.8 ± 0.3	736.9 ± 0.3
	(210)	677.8 ± 0.3	605.0 ± 0.4	613.0 ± 0.4
	(211)	785.3 ± 0.2	807.7 ± 0.3	852.4 ± 0.3
Nb_3Sn	(222)	467.0 ± 0.4	468.3 ± 0.1	423.9 ± 0.1
	(320)	514.7 ± 0.1	471.6 ± 0.1	418.0 ± 0.0
	(321)	509.9 ± 0.1	468.5 ± 0.1	427.0 ± 0.0
	(400)	630.7 ± 0.5	672.2 ± 0.3	514.7 ± 0.1
	(420)	543.0 ± 0.4	760.5 ± 0.6	465.9 ± 0.2
	(421)	482.0 ± 0.4	618.7 ± 0.1	476.4 ± 0.2
	(332)	502.8 ± 0.5	693.8 ± 0.1	397.6 ± 0.2

Die gemessenen Kristallitgrößen der Nb_3Sn-Ebenen liegen unabhängig von der Oberflächenbehandlung im Bereich von etwa 350-800 nm und damit in derselben Größenordnung. Zwar zeigen die KW-behandelten Proben tendenziell größere, die KWHF-behandelten etwas kleinere Kristallite, jedoch sind die Abweichungen gering und bewegen sich innerhalb des zu erwartenden Streubereichs. Ein eindeutiger Einfluss der Nachbehandlung auf die Kristallitgröße lässt sich daher nicht nachweisen. Unterschiede könnten ebenso auf die leicht variierende Schichtdicke oder auf Messartefakte zurückzuführen sein. In Tabelle 5.6 sind die durchschnittlichen Kristallitgrößen $\bar{L}$ von Nb_3Sn zu finden. Die ermittelten durchschnittlichen Kristallitgrößen liegen in einem Bereich, der für Nb_3Sn-Schichten vergleichbarer Dicke, hergestellt nach der Bronze-Route, in der Literatur beschrieben werden [152, 154].

Tabelle 5.6: *Durchschnittliche Kristallitgrößen $\bar{L}$ der Nb_3Sn-Ebenen der Nb_3Sn-Nb-Proben.*

	$\bar{L}$ [Å]
Nb_3Sn-Nb-U	580.1 ± 35.0
Nb_3Sn-Nb-KW	627.2 ± 37.4
Nb_3Sn-Nb-KWHF	532.6 ± 42.6

Im Folgenden werden die Netzebenenabstände der einzelnen Nb_3Sn-Netzebenen betrachtet. Da alle Nb-Ebenen dem Substrat zugeordnet werden können, werden diese nicht weiter betrachtet. Die für die Nb_3Sn-Schichten bestimmten Netzebenenabstände sowie die berechneten relativen Abweichungen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Die experimentellen Werte stimmen sehr gut mit den simulierten Werten überein, wie an den maximalen relativen Abweichungen von etwa 0.4 % erkennbar ist.

Tabelle 5.7: *Ergebnisse der Nb_3Sn-Netzebenenabstände d der Proben Nb_3Sn-Nb aus der Einzel-Voigt-Analyse. Die relativen Abweichungen δ_{rel} wurden anhand simulierter Werten berechnet.*

	Nb_3Sn-Nb-U		Nb_3Sn-Nb-KW		Nb_3Sn-Nb-KWHF	
(hkl)	d [Å]	δ_{rel} [%]	d [Å]	δ_{rel} [%]	d [Å]	δ_{rel} [%]
(200)	2.6718 ± 0.0001	0.44	2.6713 ± 0.0001	0.42	2.6713 ± 0.0001	0.42
(210)	2.3869 ± 0.0001	0.32	2.3862 ± 0.0001	0.30	2.3863 ± 0.0001	0.30
(211)	2.1770 ± 0.0001	0.24	2.1764 ± 0.0001	0.21	2.1766 ± 0.0001	0.22
(222)	1.5350 ± 0.0001	0.05	1.5343 ± 0.0001	0.09	1.5344 ± 0.0001	0.09
(320)	1.4738 ± 0.0001	0.12	1.4735 ± 0.0001	0.14	1.4735 ± 0.0001	0.14
(321)	1.4199 ± 0.0001	0.14	1.4196 ± 0.0001	0.16	1.4197 ± 0.0001	0.15
(400)	1.3274 ± 0.0001	0.20	1.3275 ± 0.0001	0.19	1.3273 ± 0.0001	0.20
(420)	1.1865 ± 0.0001	0.26	1.1864 ± 0.0001	0.27	1.1863 ± 0.0001	0.28
(421)	1.1577 ± 0.0001	0.28	1.1575 ± 0.0001	0.29	1.1575 ± 0.0001	0.29
(332)	1.1310 ± 0.0001	0.28	1.1309 ± 0.0001	0.29	1.1310 ± 0.0001	0.28

Die aus allen berücksichtigten Nb_3Sn-Reflexlagen bestimmten, gewichteten mittlere Gitterkonstanten betragen $a_U = 5.3271 \pm 0.0001$ Å für Nb_3Sn-Nb-U, $a_{KW} = 5.3260 \pm 0.0001$ Å für Nb_3Sn-Nb-KW und $a_{KWHF} = 5.3261 \pm 0.0001$ Å für Nb_3Sn-Nb-KWHF. Alle drei Proben zeigen somit nahezu identische Gitterparameter. Die maximale Abweichung zwischen den Proben beträgt lediglich etwa 0.0011 Å, was einer relativen Differenz von rund $2 \cdot 10^{-4}$ % entspricht. Innerhalb der statistischen Unsicherheit sind daher keine signifikanten strukturellen Unterschiede zwischen den Proben erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die unterschiedlichen Behandlungszustände keinen messbaren Einfluss auf die mittlere Gitterkonstante der

Nb_3Sn-Phase ausüben. Der Literaturwert für stöchiometrisches Nb_3Sn mit A15-Struktur liegt bei $a_{\text{lit}} = 5.3200\,\text{Å}$ [149]. Die hier bestimmten Werte stimmen damit sehr gut überein. Geringfügige Abweichungen im Bereich von $10^{-3}\,\text{Å}$ können auf minimale Stöchiometrieabweichungen, Restspannungen im Material oder systematische instrumentelle Effekte zurückgeführt werden. Insgesamt bestätigen die ermittelten Gitterparameter die Bildung einer strukturell gut ausgebildeten Nb_3Sn-Phase ohne erkennbare makroskopische Gitterverzerrung zwischen den untersuchten Proben.
Da für die Nb_3Sn-Phase mehrere Netzebenen existieren, kann neben der Einzel-Voigt-Analyse auch die Williamson-Hall-Methode angewandt werden, um Kristallitgröße und Mikroverzerrung zu bestimmen. Hierfür werden die Reflexe der Ebenen (200), (210), (211), (222), (320), (321), (421) und (332) für den linearen Fit verwendet. Höhere Ordnungen werden nicht betrachtet, da sie die gleichen Informationen wie die erste auftauchende Ordnung liefern. Abbildung 5.3 zeigt die linearen Fits der WH-Methode der drei Proben. In Tabelle A.13 im Anhang A sind die dazugehörigen Fitparameter zu finden.

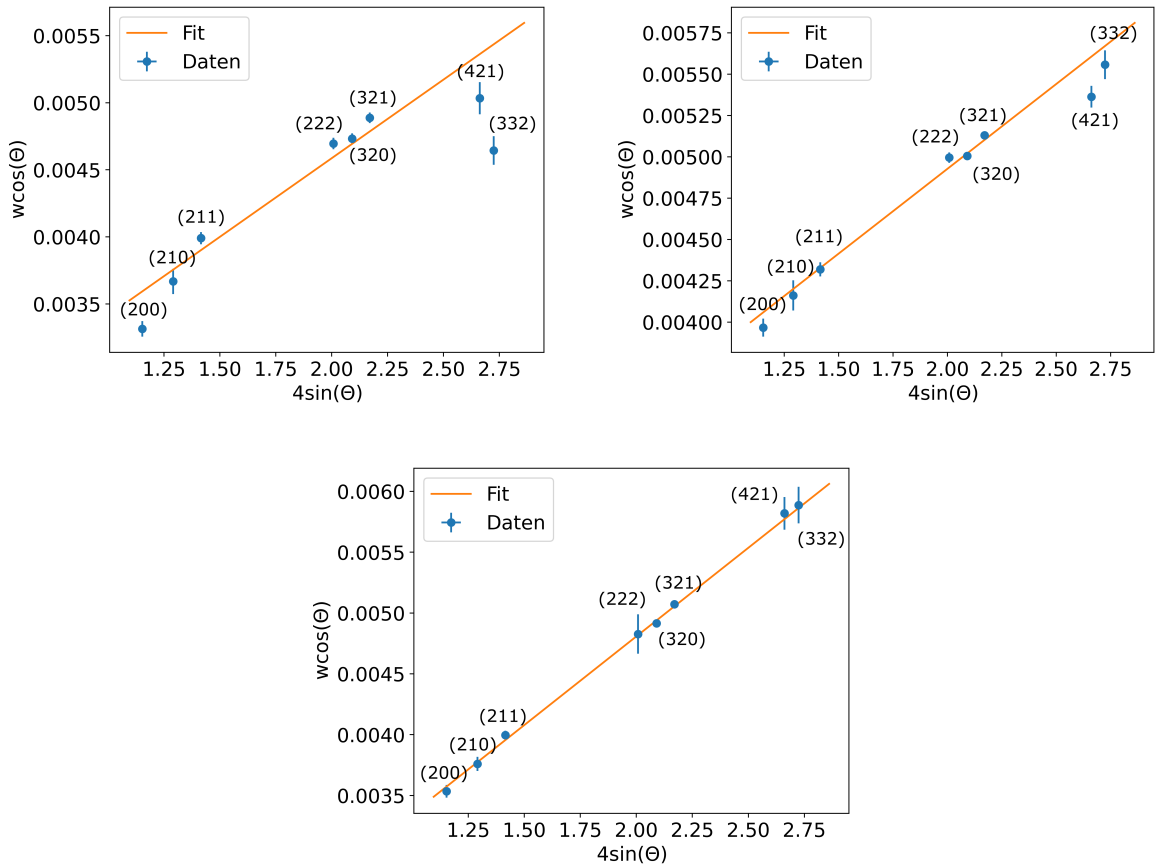

Abbildung 5.3: *Lineare Fits der Williamson-Hall-Methode der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (rechts) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (unten).*

Für die Berechnung der Kristallitgrößen wird eine durchschnittliche Scherrerkonstante von 1.0896 angenommen. Dies ist der Durchschnittswert der verschiedenen Scherrerkonstanten der verwendeten Netzebenen [80]. Die Ergebnisse der WH-Methode sind in Tabelle 5.8 zu finden. Beim Vergleich der durchschnittlichen Kristallitgrößen $\bar{L}$ mit L_{WH} fällt auf, dass die-

se sich voneinander unterscheiden. So liefert die WH-Methode für die Probe Nb_3Sn-Nb-U eine 52 % höhere durchschnittliche Kristallitgröße. Für Probe Nb_3Sn-Nb-KW ist dieser Wert nur um 19 % und für bei Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ nur um 10 % größer. Tabelle A.14 im Anhang A zeigt die Ergebnisse der Mikroverzerrungen ϵ aus der Einzel-Voigt-Analyse. Die Durchschnittswerte der Mikroverzerrung sind $\bar{\epsilon}_U$=0.0012 ± 0.0004, $\bar{\epsilon}_{KW}$=0.0009 ± 0.0003 und $\bar{\epsilon}_{KWHF}$=0.0010 ± 0.0004 und decken sich unter Berücksichtigung des Fehlers gut mit den Ergebnissen der WH-Methode. Die WH-Methode basiert auf der Annahme eines isotropen Materials, bei dem sowohl die Mikrospannungen als auch die Kristallitgrößen unabhängig von der Kristallorientierung sind [75]. Da die Williamson-Hall-Analyse von einer isotropen Linienverbreiterung ausgeht, können Abweichungen von dieser Annahme, etwa durch anisotrope Spannungsverteilungen oder richtungsabhängiges Kornwachstum, zu systematischen Abweichungen der bestimmten Kristallitgrößen und Mikroverzerrungen führen [75]. Besonders in dem WH-Plot der Probe Nb_3Sn-Nb-KW ist zu erkennen, dass die einzelnen Kristallorientierungen deutlich von einem linearen Verlauf abweichen. Zwischen den ersten drei Datenpunkte, die für die (200)-, (210)- und (211)-Ebenen stehen, ist die Steigung größer als zwischen den beiden letzten Punkten.

Tabelle 5.8: *Kristallitgröße L_{WH} und Mikroverzerrungen ϵ_{WH} der Proben Nb_3Sn-Nb, die über die Williamson-Hall-Methode bestimmt werden.*

	Nb_3Sn-Nb-U	Nb_3Sn-Nb-KW	Nb_3Sn-Nb-$KWHF$
L_{WH} [Å]	886.8 ± 24.4	749.1 ± 120.2	583.7 ± 32.3
ϵ_{WH}	0.0015 ± 0.0001	0.0014 ± 0.0002	0.0010 ± 0.0001

Ergänzend sei angemerkt, dass alternativ auch ein vollständiges Rietveld-Refinement zur simultanen Auswertung aller gemessenen Reflexe durchgeführt werden könnte [155]. Ein solches Vorgehen würde neben der Bestimmung der Gitterparameter auch eine konsistente Modellierung von Linienverbreiterung, Textur und Phasenanteilen erlauben. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus jedoch auf der vergleichenden Analyse der Linienverbreiterung, sodass die Williamson-Hall-Methode als etablierter und methodisch transparenter Ansatz zur Trennung von Größen- und Dehnungsbeiträgen herangezogen wird.

Ergebnisse der XRD-Messungen der Nb_3Sn-Cu-Proben

Die gemessenen Diffraktogramme der Nb_3Sn-Cu-Proben sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die einzelnen Diffraktogramme sind zu besseren Sichtbarkeit vertikal verschoben.

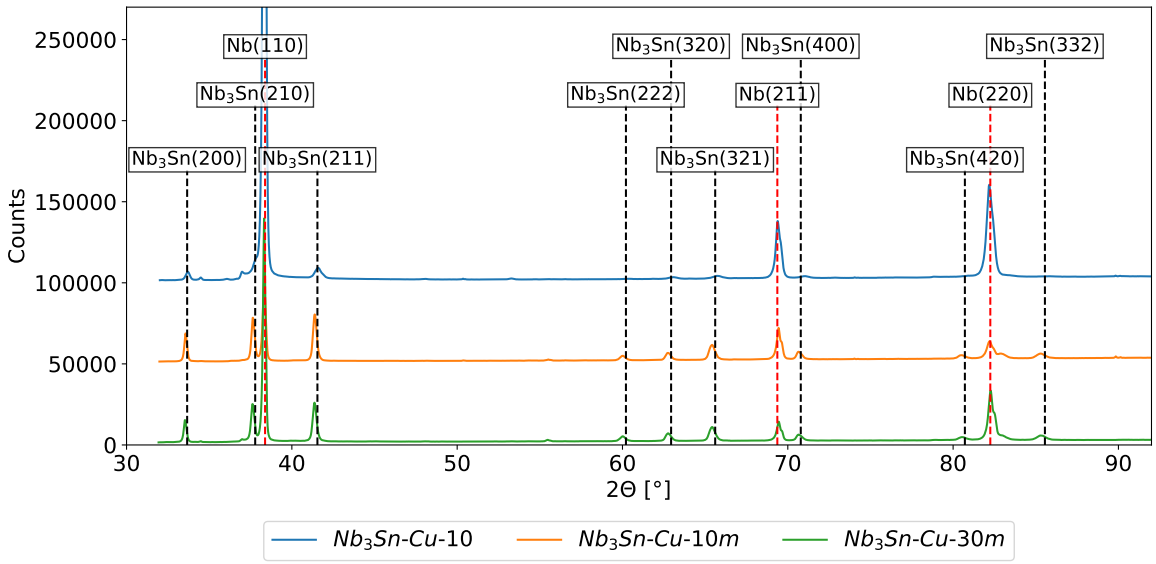

Abbildung 5.4: *XRD-Messungen der Proben Nb_3Sn-Cu. Aus Sichtbarkeitsgründen sind die einzelnen Diffraktogramme vertikal versetzt geplottet.*

Die Diffraktogramme der einzelnen Nb_3Sn-Cu-Proben zeigen alle dieselben Beugungspeaks, wobei deutliche Unterschiede in den Intensitäten auftreten. Die Nb-Peaks sind für die Probe Nb_3Sn-Cu-10 deutlich intensiver als für die restlichen Proben, aber gleichzeitig sind die Nb_3Sn-Peaks schwächer. Die Peaks von Nb(110) und Nb(211) können der Nb-Zwischenschicht zugeordnet werden, da bereits gezeigt wurde, dass gesputtertes Nb je nach Substrattemperatur die (110)- und (211)-Netzebene bevorzugt ausbildet [156].
Probe Nb_3Sn-Cu-10 weist im Vergleich zu den anderen Proben keinen Nb_3Sn (222), Nb_3Sn (420) und Nb_3Sn (332)-Peak auf. Ansonsten sind bei allen Proben, analog zu den Nb_3Sn-Nb-Proben, alle weiteren Nb_3Sn-Netzebenen nachweisbar. Aufgrund der hohen Nb-Zwischenschichtdicke sind keine Kupfer-Reflexe messbar. Die gemessenen Peaks werden nach der Einzel-Voigt-Analyse gefittet. Da die Nb_3Sn (210)-Netzebene bei der Probe Nb_3Sn-Cu stark durch den Nb(110)-Peak beeinflusst wird, wird hier erst der Nb(110)-Peak gefittet, dieser von den Daten abgezogen und anschließend der Nb_3Sn (210)-Peak gefittet. Eine Auswahl an gefitteten Peaks und deren Fitparameter sind im Anhang A in den Abbildungen A.31-A.33 und Tabellen A.15-A.17 zu finden. Zuerst werden die Intensitätsverhältnisse I/I_{210} der einzelnen Peaks betrachtet, die in Tabelle 5.9 zusammengefasst sind.

Tabelle 5.9: *Ergebnisse der Intensitätsverhältnisse I/I_{210} der Nb_3Sn-Cu-Proben aus der Einzel-Voigt-Analyse und die relativen Abweichungen δ_{rel} im Bezug auf die Simulation.*

	Nb_3Sn-Cu-10		Nb_3Sn-Cu-10m		Nb_3Sn-Cu-30m	
(hkl)	I/I_{210}	δ_{rel} [%]	I/I_{210}	δ_{rel} [%]	I/I_{210}	δ_{rel} [%]
(200)	0.493	13.33	0.568	30.57	0.586	34.71
(210)	1.000	0.00	1.000	0.00	1.000	0.00
(211)	1.106	14.61	1.277	32.33	1.357	40.62
(222)	-	-	0.169	169.97	0.232	270.61
(320)	0.164	-23.76	0.267	24.13	0.360	67.36
(321)	0.311	-35.37	0.611	26.97	0.702	45.89
(400)	0.156	-8.72	0.263	53.89	0.278	62.67
(420)	-	-	0.133	-0.82	0.137	2.16
(332)	-	-	0.258	119.57	0.323	174.89

Als Referenz I_{210} wird der (210)-Peak gewählt, da dieser laut Simulationsergebnissen in Tabelle 5.3 für ein Pulver die größte Intensität aufweist. Für die Probe Nb_3Sn-Cu-10 zeigt sich, dass die Netzebenen (200) und (211) deutlich intensiver ausgeprägt sind als im simulierten Pulverzustand, während die Peaks (320), (321) und (400) vergleichsweise schwächer sind. Die Probe Nb_3Sn-Cu-10m weist einen sehr schwach ausgeprägten (210)-Peak auf. Alle übrigen Peaks, insbesondere (200), (211), (321) und (400), sind im Vergleich zur Simulation stärker ausgeprägt, wobei der (332)-Peak besonders auffällig ist. Der (222)-Peak zeigt mit I/I_210=0.169 eine deutliche Zunahme gegenüber der Simulation. Für die Probe Nb_3Sn-Cu-30m ist der (210)-Peak ebenfalls nur schwach ausgeprägt. Im Gegensatz dazu sind nahezu alle anderen Peaks intensiver als in der Simulation, mit besonders hohen relativen Abweichungen bei den Peaks (222), (321) und (332). Dies deutet auf eine ausgeprägte Texturentwicklung in der Probe hin, die zu einer stärkeren Orientierungsabhängigkeit der Intensitäten führt. Insgesamt zeigen die Intensitätsverhältnisse, dass sich die Orientierung der Kristalle im Vergleich zur pulverisierten Simulation deutlich verändert hat. Die ausgeprägte Vorzugsorientierung der Nb_3Sn-Schicht auf der Nb-Zwischenschicht ist vermutlich auf epitaktisches Wachstum zurückzuführen, wie in früheren Studien gezeigt wurde [143]. Die in Tabelle 5.10 dargestellten Kristallitgrößen L der Proben Nb_3Sn-Cu ergeben sich aus der Analyse der Integralbreite der einzelnen Reflexe.

Tabelle 5.10: *Ergebnisse der Kristallitgrößen L der Proben Nb_3Sn-Cu aus der Einzel-Voigt-Analyse.*

(hkl)	Nb_3Sn-Cu-10 [Å]	Nb_3Sn-Cu-10m [Å]	Nb_3Sn-Cu-30m [Å]
(200)	756.9 ± 0.3	785.3 ± 0.1	732.9 ± 0.1
(210)	387.8 ± 0.5	755.4 ± 0.1	952.8 ± 0.2
(211)	305.9 ± 0.4	831.5 ± 0.2	711.4 ± 0.2
(222)	-	1020.1 ± 0.3	749.4 ± 0.2
(320)	250.2 ± 0.2	930.7 ± 0.3	733.2 ± 0.2
(321)	800.8 ± 1.2	814.3 ± 0.3	764.9 ± 0.2
(400)	246.7 ± 0.1	878.3 ± 0.4	687.2 ± 0.3
(420)	-	382.8 ± 0.1	365.3 ± 0.1
(332)	-	1168.9 ± 1.0	638.1 ± 0.5

Für einzelne Reflexe ergab sich nach der Instrumentenkorrektur jedoch ein formal negativer Lorentz-Anteil. Dies tritt auf, wenn die gemessene Linienverbreiterung im Rahmen der

Unsicherheiten vollständig durch die instrumentelle Auflösung beschrieben wird und somit keine eindeutig auflösbare Größenverbreiterung verbleibt. In diesen Fällen ist eine direkte Scherrer-Bestimmung über den Lorentz-Anteil physikalisch nicht sinnvoll. Analog zum in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Vorgehen wurde daher ersatzweise die instrumentkorrigierte FWHM des Voigt-Profils zur Berechnung der Kristallitgröße herangezogen. Dieses Vorgehen erlaubt eine konsistente Abschätzung der Größe kohärent streuender Kristallbereiche auch dann, wenn die Aufspaltung in Gauß- und Lorentz-Anteil aufgrund starker Parameterkorrelationen im Fit nicht eindeutig bestimmbar ist. Nach Anwendung dieses Verfahrens liegen die resultierenden L-Werte im Bereich von etwa 400 bis 1200 Å. Innerhalb einer Probe zeigt sich dabei eine deutliche (hkl)-abhängige Variation der scheinbaren Kristallitgröße. So reicht beispielsweise bei Probe Nb_3Sn-Cu-10m die Spanne von etwa 380 Å für den (210)-Reflex bis zu etwa 1200 Å für den (332)-Reflex. Diese Variation kann als Hinweis auf eine anisotrope Linienverbreiterung interpretiert werden, die sowohl auf richtungsabhängige Kohärenzlängen als auch auf anisotrope Gitterverzerrungen oder Defektverteilungen zurückgeführt werden kann. Die (hkl)-abhängige Peakbreitenverteilung deutet somit darauf hin, dass die effektive Kristallitgröße nicht isotrop, sondern richtungsabhängig innerhalb des Materials verteilt ist, wie es in klassischen Arbeiten zur anisotropen Linienverbreiterung ausführlich diskutiert wurde [157, 158]. Eine solche anisotrope Linienverbreiterung kann durch eine Verteilung der Gittermetriken im Pulver, durch Versetzungsdichten und Defektverteilungen oder durch nicht kugelförmige Körner entstehen. Dies wurde insbesondere im Modell von Stephens formalisiert, das eine explizite (hkl)-Abhängigkeit der Peakbreite beschreibt und damit die Variation der scheinbaren Kristallitgröße zwischen verschiedenen Reflexen erklärt [157]. Aus den physikalisch konsistent bestimmten Kristallitgrößen werden nun die durchschnittlichen Kristallitgrößen $\bar{L}$ berechnet und in Tabelle 5.11 zusammengefasst.

Tabelle 5.11: *Durchschnittliche Kristallitgrößen $\bar{L}$ der Nb_3Sn-Ebenen der Proben Nb_3Sn-Cu.*

	$\bar{L}$ [Å]
Nb_3Sn-Cu-10	458.1 ± 103.6
Nb_3Sn-Cu-10m	840.8 ± 72.3
Nb_3Sn-Cu-30m	703.9 ± 50.6

Die mittleren Kristallitgrößen verdeutlichen den Einfluss der optimierten Sputterparameter auf die Mikrostruktur der Nb_3Sn-Phase. Die Probe Nb_3Sn-Cu-10 stellt dabei den Ausgangszustand dar, bei dem die Nb-Zwischenschicht unter Standardbedingungen abgeschieden wurde und entsprechend die kleinste mittlere Kristallitgröße zeigt. Die gezielte Anpassung der Sputterparameter bei den Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m führte zu einer veränderten Mikrostruktur der Nb-Zwischenschichten, was sich in größeren mittleren Kristallitgrößen der gebildeten Nb_3Sn-Körner widerspiegelt. Die höchste mittlere Kristallitgröße der Probe Nb_3Sn-Cu-10m zeigt dabei insbesondere die Wirkung des reduzierten Sputterdrucks und der angepassten Leistungsparameter, während die erhöhte Substrattemperatur der Probe Nb_3Sn-Cu-30m ebenfalls zu einem Wachstum größerer Kristallite beiträgt. Insgesamt bestätigen die Ergebnisse, dass die Optimierung der Nb-Zwischenschicht eine direkte und messbare Verbesserung der Kornentwicklung während der Nb_3Sn-Bildung ermöglicht.
Im nächsten Schritt werden die Netzebenenabstände der einzelnen Nb_3Sn-Orientierungen betrachtet. In Tabelle 5.12 sind die aus den Fitparametern bestimmten Netzebenenabstände d und die relativen Abweichungen δ_{rel} zu den simulierten Netzebenenabständen zu finden. Die Netzebenenabstände für die Probe Nb_3Sn-Cu-10 decken sich gut mit den simulierten Wer-

ten, wobei die höheren Orientierungen (400) und (332) die höchste Abweichung von 0.23 % zeigen. Durch die Anpassung der Sputterparameter bei den Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m weichen die Netzebenenabstände stärker ab. Hier zeigt die (210)- und (211)-Orientierungen die stärksten Abweichungen mit ungefähr 0.43 % für die Probe Nb_3Sn-Cu-10m und 0.47 % für Probe Nb_3Sn-Cu-30m. Die in Tabelle 5.12 aufgeführten Netzebenenabstände d zeigen für die Ausgangsprobe Nb_3Sn-Cu-10 sehr gute Übereinstimmung mit den simulierten Werten. Die größten Abweichungen betreffen die hohen Orientierungen (400) und (332) und liegen bei etwa 0.23 %. Für die optimierten Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m steigen die relativen Abweichungen insgesamt an, wobei die (210)- und (211)-Orientierungen mit rund 0.43–0.47 % die ausgeprägtesten Abweichungen zeigen. Diese Größenordnung ist im Kontext der angegebenen Messunsicherheiten signifikant. Eine Abweichung von 0.43 % entspricht bei $d \approx 2.18\,\text{Å}$ einer Verschiebung von etwa $9 \cdot 10^{-3}\,\text{Å}$, während die angegebenen Unsicherheiten der einzelnen d-Werte auf der Größenordnung $10^{-4}\,\text{Å}$ liegen. Die systematisch größeren Abweichungen der optimierten Proben sind demnach kein rein zufälliges Rauschen, sondern ein reproduzierbarer Effekt. Mehrere Mechanismen kommen als Ursache infrage und sind in ihrer Wirkung nicht gegenseitig ausschließend. Eine wahrscheinliche Ursache ist eine Änderung der Stöchiometrie, wie zum Beispiel der Sn-Gehalt oder Einlagerungen [159], da kleine Variationen der Zusammensetzung in Nb_3Sn Änderungen der Gitterparameter bewirken können. Residuelle Mikrospannungen beziehungsweise elastische Verzerrungen infolge der veränderten Zwischenschichtdichte oder unterschiedlicher thermischer Relaxation während der Reaktion können zu (hkl)-abhängigen Gitterverschiebungen führen, weil die elastische Reaktion in verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich ist. Instrumentelle Effekte würden typischerweise eine nahezu konstante Verschiebung aller Reflexe hervorrufen. Da hier jedoch bestimmte Reflexe stärker abweichen als andere, ist ein reiner Instrumentenfehler weniger wahrscheinlich und stattdessen eine richtungsabhängige Struktur- oder Spannungsveränderung anzunehmen. Weitere Beiträge könnten von Textur oder anisotroper Kristallitgestalt ausgehen. Bevorzugte Orientierungen oder nicht-kugelförmige Korngrößen verändern die effektiven Gitterabstände, die aus Einzelpeak-Analysen gemessen werden [157, 158, 160]. Schließlich sind Peaküberlapp und schwache Intensität insbesondere für einige hohe Indizes eine mögliche Fehlerquelle, die bei den optimierten Proben offenbar besser ausgeprägte Reflexe liefert und so systematische Verschiebungen sichtbar macht.

Tabelle 5.12: *Ergebnisse der Nb_3Sn-Netzebenenabstände d der Proben Nb_3Sn-Cu aus der Einzel-Voigt-Analyse. Die relativen Abweichungen δ_{rel} wurden anhand simulierten Werten berechnet.*

	Nb_3Sn-Cu-10		Nb_3Sn-Cu-10m		Nb_3Sn-Cu-30m	
(hkl)	d [Å]	δ_{rel} [%]	d [Å]	δ_{rel} [%]	d [Å]	δ_{rel} [%]
(200)	2.6594 ± 0.0003	0.02	2.6690 ± 0.0001	0.34	2.6713 ± 0.0001	0.42
(210)	2.3810 ± 0.0011	0.08	2.3892 ± 0.0001	0.42	2.3904 ± 0.0001	0.47
(211)	2.1712 ± 0.0007	0.03	2.1813 ± 0.0001	0.43	2.1820 ± 0.0001	0.47
(222)	-	-	1.5414 ± 0.0001	0.37	1.5413 ± 0.0001	0.36
(320)	1.4742 ± 0.0007	0.09	1.4803 ± 0.0001	0.33	1.4801 ± 0.0001	0.31
(321)	1.4204 ± 0.0004	0.10	1.4265 ± 0.0001	0.33	1.4263 ± 0.0001	0.31
(400)	1.3324 ± 0.0013	0.18	1.3324 ± 0.0001	0.18	1.3324 ± 0.0001	0.18
(420)	-	-	1.1928 ± 0.0006	0.27	1.1924 ± 0.0116	0.24
(332)	-	-	1.1378 ± 0.0002	0.31	1.1374 ± 0.0002	0.28

Die aus allen berücksichtigten Nb_3Sn-Reflexlagen bestimmten, gewichteten mittlere n Gitterkonstanten betragen $a_{10} = 5.3185 \pm 0.0005$ Å für Nb_3Sn-Cu-10, $a_{10m} = 5.3393 \pm 0.0001$ Å für Nb_3Sn-Cu-10m und $a_{30m} = 5.3413 \pm 0.0001$ Å für Nb_3Sn-Cu-30m. Der in der Materials-Project-Datenbank angegebene theoretische Gitterparameter für stöchiometrisches Nb_3Sn beträgt etwa $a = 5.32$ Å [149]. Im Vergleich hierzu liegt Nb_3Sn-Cu-10 mit einer Abweichung von etwa $-0.03\,\%$ sehr nahe am theoretischen Wert, während Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m systematisch höhere Gitterparameter zeigen (ca. $+0.36\,\%$ bzw. $+0.40\,\%$). Solche systematischen Verschiebungen sind daher mit hoher Wahrscheinlichkeit auf strukturelle Effekte innerhalb der Nb_3Sn-Phase zurückzuführen, insbesondere auf residuale Spannungszustände infolge des Wachstumsprozesses oder auf leichte Stöchiometrieabweichungen, die zu einer Veränderung des Gitterparameters führen können [161].
Da für die Nb_3Sn-Phase mehrere Netzebenen nachgewiesen wurden, kann neben der Einzel-Voigt-Analyse auch die Williamson-Hall-Methode auf die Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m angewendet werden. Für Probe Nb_3Sn-Cu-10 sind nicht genug unabhängige Netzebenen vorhanden, weshalb diese Probe nicht berücksichtigt wird. Für die beiden anderen Proben werden die (200)-, (210)-, (222)-, (321)-, (421)- und (332)-Netzebenen für den linearen Fit verwendet. Abbildung 5.5 zeigt die WH-Methode für die beiden Nb_3Sn-Cu-Proben. In Tabelle A.18 im Anhang A sind die dazugehörigen Fitparameter zu finden.

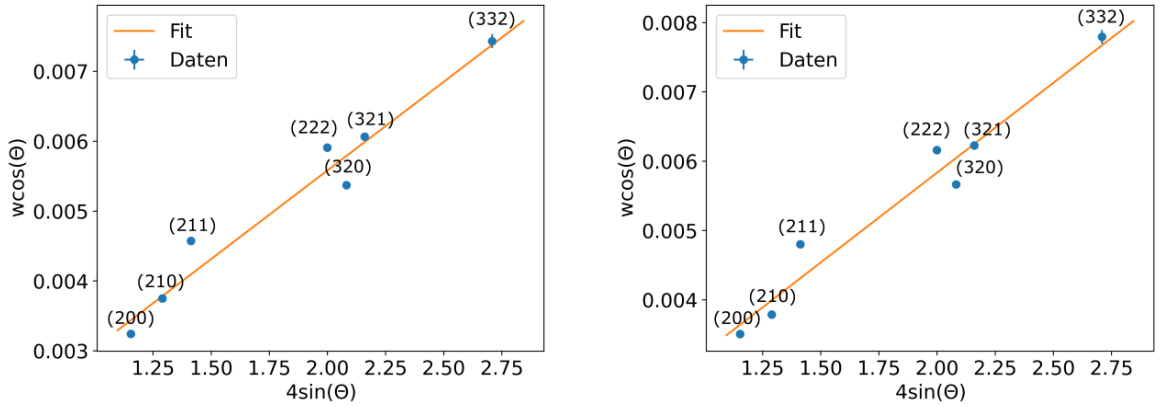

Abbildung 5.5: *Lineare Fits der Williamson-Hall-Methode der Proben Nb_3Sn-Cu-10m (links) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts).*

Für die Berechnung der Kristallitgrößen wird, wie in Abschnitt 5.2 die mittlere Scherrerkonstante von 1.0896 angenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.13 zusammengefasst. Für die berechneten Kristallitgrößen L_{WH} liefern die WH-Fits deutlich überhöhte Werte, die aufgrund der ausgeprägten Anisotropie der Nb_3Sn-Kristallite als nicht realistisch einzuschätzen sind. Die Methode geht von isotropen, kugelförmigen Kristalliten aus, während die hkl-abhängigen Unterschiede der Mikroverzerrungen aus der Einzel-Voigt-Analyse eine deutliche Richtungsabhängigkeit zeigen. Die durchschnittlichen Mikroverzerrungen der Proben betragen $\bar{\epsilon}_{Cu10} = 0.0032 \pm 0.0014$, $\bar{\epsilon}_{Cu10m} = 0.0018 \pm 0.0006$ und $\bar{\epsilon}_{Cu30m} = 0.0019 \pm 0.0006$. Die Werte der Mikroverzerrungen liegen nur knapp innerhalb der kombinierten Unsicherheiten der Einzel-Voigt-Analyse und der WH-Methode, wobei die WH-Methode tendenziell etwas höhere Werte liefert. Dies zeigt, dass die WH-Methode für anisotrope Kristallite die effektive Kristallitgröße überschätzt und die Mikroverzerrungen nur eingeschränkt quantitativ ver-

gleichbar sind, sie liefern jedoch weiterhin eine orientierende Einschätzung der strukturellen Qualität und Spannungsverteilung.

Tabelle 5.13: *Kristallitgröße L_{WH} und Mikroverzerrungen ϵ_{WH} der Proben Nb_3Sn-Cu, die über die Williamson-Hall-Methode bestimmt werden.*

	Nb_3Sn-Cu-10	Nb_3Sn-Cu-10m	Nb_3Sn-Cu-30m
L_{WH} [Å]	-	3265.04 ± 3210.20	2574.89 ± 1951.90
ϵ_{WH}	-	0.0025 ± 0.0003	0.0026 ± 0.0003

5.3 Untersuchung der Oberflächenrauheit

In diesem Kapitel wird die makroskopische Oberflächenrauheit der Nb_3Sn-Proben mittels OP untersucht. Das Vorgehen erfolgt wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Das Auflösungsvermögen des OPs entspricht ebenfalls den dort angegebenen Spezifikationen. Pro Probe wurden drei 1 mm·1 mm große Flächen gemessen, deren Werte gemittelt wurden, um die makroskopischen R_a- und R_z-Rauheiten zu bestimmen.

Ergebnisse der OP-Messungen der Nb_3Sn-Nb-Proben

Abbildung 5.6 zeigt beispielhaft jeweils eine der gemessenen Oberflächen jeder Probe. Alle drei Proben zeigen eine ausgeprägte Haupttexturrichtung in Form von Schleifriefen entlang der Y-Richtung. Diese Strukturen stammen höchstwahrscheinlich vom ursprünglichen Wafer, der vor der Beschichtung poliert wurde [145]. Die anschließend mittels Elektropolitur entfernte Bronzeschicht führt aufgrund des rein elektrochemischen Abtragsmechanismus im Gegensatz zu mechanischen Bearbeitungsverfahren nicht zur Ausbildung ausgeprägter Schleifriefen [162]. Auf der unbehandelten Probe Nb_3Sn-Nb-U sind zusätzlich mehrere kreisförmige Vertiefungen erkennbar, die sich deutlich von der umgebenden Oberfläche abheben. Diese Strukturen sind bei den behandelten Proben nicht mehr vorhanden, was darauf hindeutet, dass die Oberflächenbehandlung mit Königswasser beziehungsweise Flusssäure zu einer Homogenisierung der Oberflächenmorphologie führt.

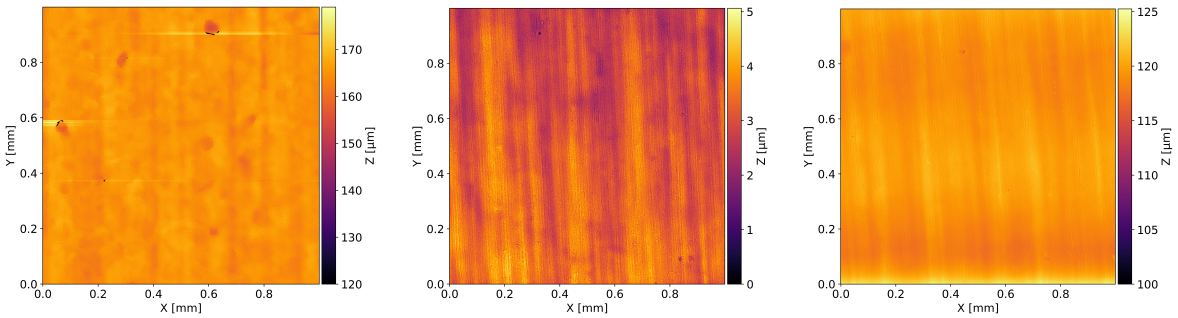

Abbildung 5.6: *Oberflächentopographie der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts), welche mit dem OP gemessen wurden.*

Als Nächstes werden die gemittelten $R_{z,i}$-Werte (vgl. Abschnitt 4.3.1) entlang einer Hauptrichtung betrachtet. Auf der linken Seite von Abbildung 5.7 ist gut zu erkennen, dass die Oberflächenbehandlungen die Rauheit, in diesem Fall R_z, deutlich reduziert und homogenisiert.

Die unbehandelte Probe zeigt substantiell höhere Rauheitswerte, die entlang der X-Richtung deutlich schwanken können. Nach der Behandlung ist zum Einen die Rauheit stark verringert und zum Anderen sind auch die Schwankungen entlang einer Messrichtung kleiner geworden. Außerdem sind bei Nb_3Sn-Nb-U Spitzenwerte von $R_{z.i}$ zu erkennen, die mit den Vertiefungen auf der Oberfläche korrelieren. In der rechten Abbildung ist zu erkennen, dass es bei den behandelten Proben vereinzelt zu hohen $R_{z,i}$-Werten kommen kann, was darauf hindeutet, dass trotz der Behandlung mit Königswasser und Flusssäure Defekte auf der Schicht existieren können.

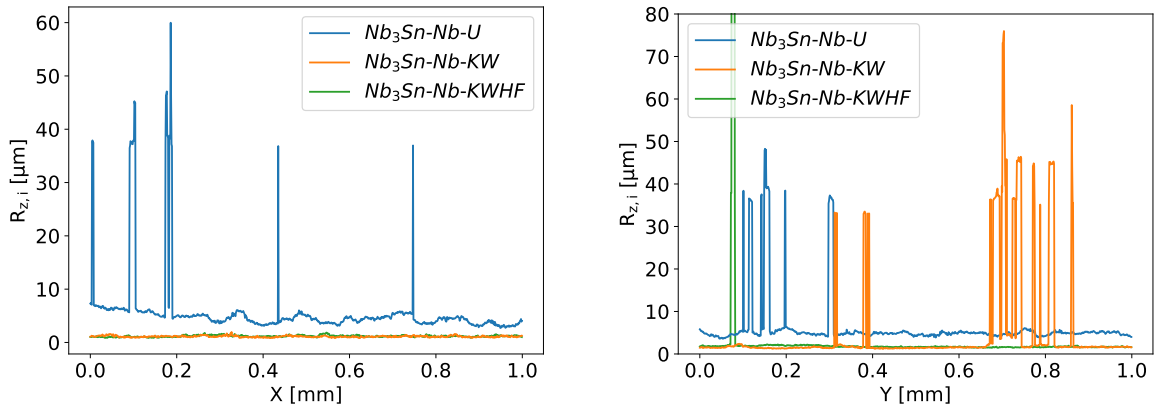

Abbildung 5.7: *Entlang der X- (links) oder Y-Richtung (rechts) gemittelten $R_{z,i}$-Werte der Proben Nb_3Sn-Nb.*

Eine Mittelung der beiden Rauheiten R_a und R_z über alle gemessenen Flächen jeder Probe verdeutlicht den Einfluss der Probenbehandlung. Wie in Tabelle 5.14 zu sehen ist, reduzieren sich sowohl R_a um ca. 76 % als auch R_z um ca. 68 %, was zeigt, wie effektiv Rauheiten durch Ätzen mit Königswasser und Flusssäure verringert werden können. Neben der Reduzierung der Rauheiten im Vergleich zu der unbehandelten Probe, kann auch beobachtet werden, dass die Oberfläche von Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ rauer ist als die von Nb_3Sn-Nb-KW. Dies lässt sich dadurch erklären, dass Königswasser vor allem zu einem gleichmäßigen, oxidierenden Angriff führt. Die in Königswasser enthaltende Salpetersäure oxidiert die Metalloberfläche, die anschließend durch den Salzsäurenanteil aufgelöst wird [163, S. 71]. Gleichzeitig greift die Flusssäure die gebildeten Oxidschichten selektiv an. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Oxiden wie ZrO_2 und HfO_2 beobachtet, die gezielt durch Flusssäure geätzt werden können [164]. Dadurch werden lokale Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung verstärkt, die zu einer höheren Rauheit führen. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Orientierung der Schleifriefen. Entlang der Y-Richtung, also parallel zu den Schleifriefen, sind R_a und R_z niedriger als entlang der X-Richtung, die quer zu den Riefen verläuft. Bei Probe Nb_3Sn-Nb-U und Probe Nb_3Sn-Nb-KW kann die leichte Abweichung noch durch die allgemeine Messunsicherheit erklärt werden, wohingegen dieser Effekt bei Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ am deutlichsten ausgeprägt ist. Hier sind R_a und R_z entlang der X-Richtung im Vergleich zur Y-Richtung um 112 % bzw. 35 % höher. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Behandlung mit Flusssäure die Schleifriefen nach der Königswasserbehandlung wieder leicht vertieft und somit von einer zusätzlichen Behandlung mit Flusssäure abgesehen werden sollte.

Tabelle 5.14: *Gemittelte makroskopische Rauheitswerte für R_a und R_z der Nb_3Sn-Nb-Proben.*

	R_a [µm]		R_z [µm]	
Richtung	X	Y	X	Y
Nb_3Sn-Nb-U	1.08 ± 0.45	1.23 ± 0.40	4.88 ± 2.22	5.06 ± 1.28
Nb_3Sn-Nb-KW	0.28 ± 0.05	0.26 ± 0.05	1.43 ± 0.35	1.57 ± 0.24
Nb_3Sn-Nb-$KWHF$	0.70 ± 0.10	0.33 ± 0.09	2.39 ± 0.43	1.77 ± 0.55

Aufgrund der hohen makroskopischen Rauheiten von mehreren Mikrometern werden mikroskopische Rauheitsmessungen mittels AFM nicht durchgeführt.

Ergebnisse der OP-Messungen der Nb_3Sn-Cu-Proben

Abbildung 5.8 zeigt beispielhaft jeweils eine der gemessenen Oberflächen der drei Nb_3Sn-Cu-Proben. Alle Proben weisen eine inhomogene, jedoch weitgehend isotrope Oberflächentopographie auf. In allen Fällen ist eine feine Mikrostruktur erkennbar, die aus zufällig verteilten Erhebungen und Vertiefungen besteht. Ein Vergleich der Topographien zeigt jedoch Unterschiede in der lateralen Strukturverteilung. Während die Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m größere zusammenhängende Bereiche zwischen einzelnen Erhebungen und Vertiefungen aufweisen, zeigt die Probe Nb_3Sn-Cu-10 eine höhere räumliche Dichte dieser Strukturen. Die charakteristischen Strukturen treten hier häufiger auf, wodurch die laterale Ausdehnung einzelner Täler und Erhebungen im Mittel kleiner ist. In der Messung der Probe Nb_3Sn-Cu-10m ist im unteren Bildbereich eine lineare Struktur sichtbar, die vermutlich auf ein Messartefakt zurückzuführen ist. Zusätzlich tritt im rechten Bereich eine ausgeprägte lokale Erhebung auf. Dabei kann es sich entweder um eine tatsächliche Oberflächenstruktur oder um einen Fremdpartikel, beispielsweise Staub, handeln. Abgesehen von diesen lokalen Auffälligkeiten zeigen die drei Proben eine vergleichbare Oberflächenmorphologie. Ein direkter Vergleich der Topographien deutet darauf hin, dass die Anpassung der Sputterparameter der Nb-Zwischenschicht keinen deutlich erkennbaren Einfluss auf die makroskopische Oberflächenstruktur hat.

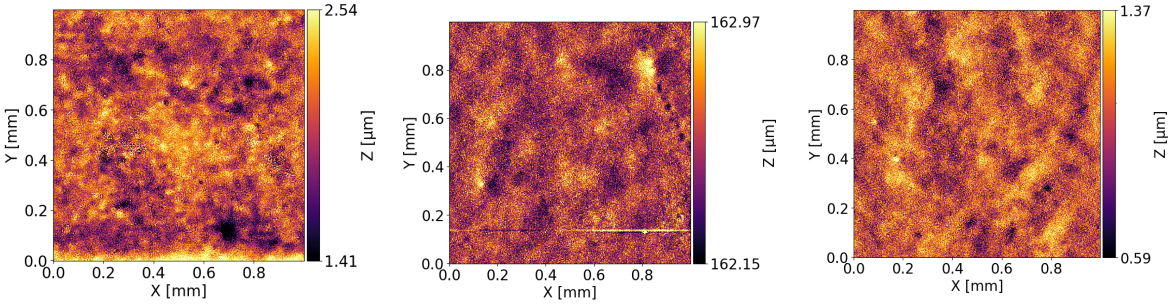

Abbildung 5.8: *Oberflächentopographie der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts), welche mit dem OP gemessen wurden.*

In Abbildung 5.9 sind die entlang der X- beziehungsweise Y-Richtung gemittelten $R_{z,i}$-Werte der drei Nb_3Sn-Cu-Proben dargestellt. Für einzelne Messungen zeigen die Proben mit angepassten Beschichtungsparametern geringere und teilweise homogenere $R_{z,i}$-Verteilungen. Dieser Effekt ist jedoch nicht systematisch. In beiden Darstellungen ist zudem das bereits zuvor erwähnte Messartefakt der Probe Nb_3Sn-Cu-10m erkennbar, das sich als lokaler Aus-

reißer in den entsprechenden $R_{z,i}$-Werten bemerkbar macht. Eine Betrachtung aller neun Flächenmessungen zeigt jedoch, dass sich die $R_{z,i}$-Werte der drei Proben insgesamt nur geringfügig unterscheiden und aufgrund der stochastischen Oberflächenstruktur deutliche lokale Schwankungen auftreten können. Ein Beispiel für eine solche stärkere Streuung ist im Anhang A in Abbildung A.34 dargestellt.

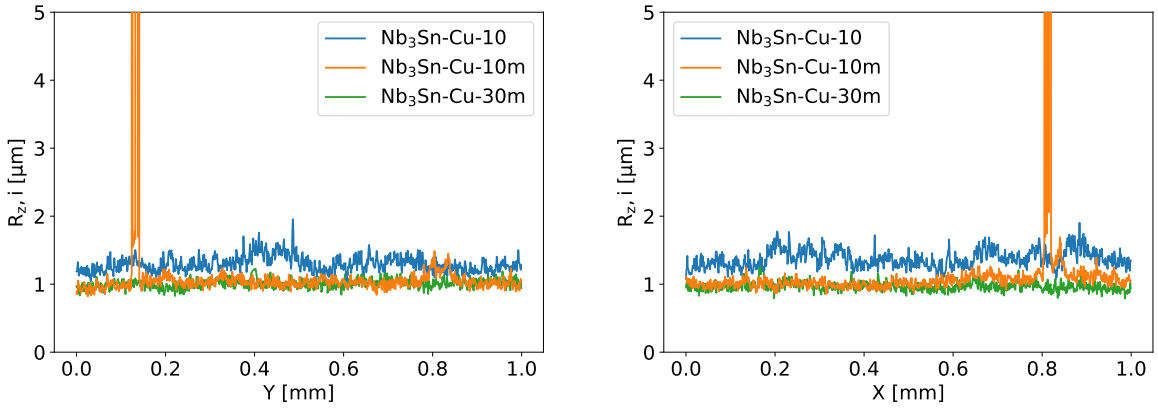

Abbildung 5.9: *Entlang der X- (links) oder Y-Richtung (rechts) gemittelten $R_{z,i}$-Werte der Proben Nb_3Sn-Cu.*

Aus den jeweils drei Flächenmessungen jeder Probe wurden anschließend die Rauheitskennwerte R_a und R_z bestimmt und gemittelt. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 5.15 zusammengefasst. Insgesamt liegen die gemittelten R_a-Werte für alle drei Proben in einem ähnlichen Bereich zwischen etwa 0.15 µm und 0 20 µm. Insgesamt liegen alle gemessenen Werte innerhalb eines vergleichbaren Bereichs mit überlappenden Unsicherheiten. Ein systematischer Einfluss der veränderten Sputterparameter auf die makroskopischen Rauheitskennwerte lässt sich daher nicht eindeutig feststellen. Zwar deutet sich für die Proben mit angepassten Parametern (Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m) eine leichte Abnahme der mittleren R_a- und R_z-Werte an, diese Unterschiede liegen jedoch größtenteils innerhalb der Messunsicherheiten und können daher nicht eindeutig als signifikanter Effekt interpretiert werden.

Tabelle 5.15: *Gemittelte makroskopische Rauheitswerte für R_a und R_z der Nb_3Sn-Nb-Proben.*

	R_a [µm]		R_z [µm]	
Richtung	X	Y	X	Y
Nb_3Sn-Cu-10	0.19 ± 0.04	0.20 ± 0.03	1.25 ± 0.15	1.39 ± 0.28
Nb_3Sn-Cu-10m	0.17 ± 0.04	0.16 ± 0.02	1.11 ± 0.29	1.09 ± 0.22
Nb_3Sn-Cu-30m	0.15 ± 0.02	0.15 ± 0.02	1.02 ± 0.13	1.23 ± 0.53

5.4 Oberflächenmorphologie und lokale Elementverteilung

Neben dem in Abschnitt 5.3 beschriebenen OP kann auch das SEM zur Untersuchung der Oberflächentopographie eingesetzt werden. In diesem Abschnitt werden die Nb_3Sn-Proben im SEM hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit analysiert. Dazu werden SE-Aufnahmen erstellt, die die topographischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Behandlungen zeigen. Ergänzend werden BSE-Aufnahmen angefertigt, um die elementare Zusammensetzung der Oberflächen, insbesondere die Verteilung von Nb und Sn, zu untersuchen. Zur quantitativen Bewertung werden zusätzlich EDX-Messungen sowohl über Flächen als auch an einzelnen Messpunkten durchgeführt.

Ergebnisse der Oberflächenmorphologie der Nb_3Sn-Nb-Proben

Zunächst werden die Oberflächen der Proben *Nb_3Sn-Nb* mit einer 140-fachen Vergrößerung (ca. 900 µm·600 µm) in Abbildung 5.10 betrachtet. Dafür werden Beschleunigungsspannungen von 10 kV bzw. 15 kV verwendet. In den SE-Aufnahmen lässt sich der Einfluss der Oberflächenbehandlung gut beobachten. Die Oberfläche der Probe *Nb_3Sn-Nb-U* zeigt grobstrukturierte Bereiche mit charakteristischen Merkmalen im Mikrometermaßstab. Darüber hinaus sind ausgeprägte Schleifriefen in Bearbeitungsrichtung erkennbar. Durch die Behandlung mit Königswasser und Flusssäure werden diese groben Strukturen weitgehend entfernt. In den Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* bleibt eine vergleichsweise glatte Oberfläche zurück. Allerdings treten nach der chemischen Behandlung vermehrt Defekte auf der Oberfläche auf. Zudem sind weiterhin schwache Schleifriefen sichtbar, die bei der Probe *Nb_3Sn-Nb-KWHF* stärker ausgeprägt erscheinen als bei Probe *Nb_3Sn-Nb-KW*. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Rauheitsmessungen mittels des OPs. Die BSE-Aufnahmen aller drei Proben zeigen eine insgesamt homogene Verteilung der Nb_3Sn-Schicht. Der Kontrast in BSE-Bildern resultiert im Wesentlichen aus Unterschieden in der mittleren Ordnungszahl der beteiligten Elemente. In der Aufnahme der Probe *Nb_3Sn-Nb-U* treten jedoch ähnliche grob strukturierte Merkmale auf wie in den entsprechenden SE-Bildern. Dies deutet darauf hin, dass die beobachteten Helligkeitsunterschiede nicht auf lokale chemische Inhomogenitäten, sondern auf topographisch bedingte Effekte zurückzuführen sind. Aufgrund der ausgeprägten Oberflächenrauheit führen lokale Neigungen zu unterschiedlichen Rückstreuwinkeln der Elektronen und somit zu Helligkeitsvariationen, die einem Schatteneffekt ähneln. Bei den weniger rauen Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* fehlen diese topographischen Kontrastanteile weitgehend, sodass der Kontrast hier überwiegend elementspezifisch ist. Dadurch lassen sich auch die verschiedenen Defekte auf den Oberflächen besser einordnen. Die langgestreckten Defekte entlang der Haupttexturrichtung erscheinen in den BSE-Aufnahmen etwas dunkler als die umgebende Schicht. Dies kann entweder auf eine lokal verringerte Schichtdicke, wodurch ein stärkerer Signalanteil des Nb-Substrats entsteht, oder auf eine inhomogene Sn-Verteilung innerhalb der Schicht hinweisen, die zu Bereichen mit höherem Nb-Anteil führt. Darüber hinaus finden sich über die gesamte Oberfläche verteilt kleine, dunkel erscheinende Flecken, die in den SE-Aufnahmen nicht als Vertiefungen erkennbar sind. Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Bereiche mit lokal geringer Sn-Konzentration handelt, an denen die Schicht überwiegend aus Nb besteht.

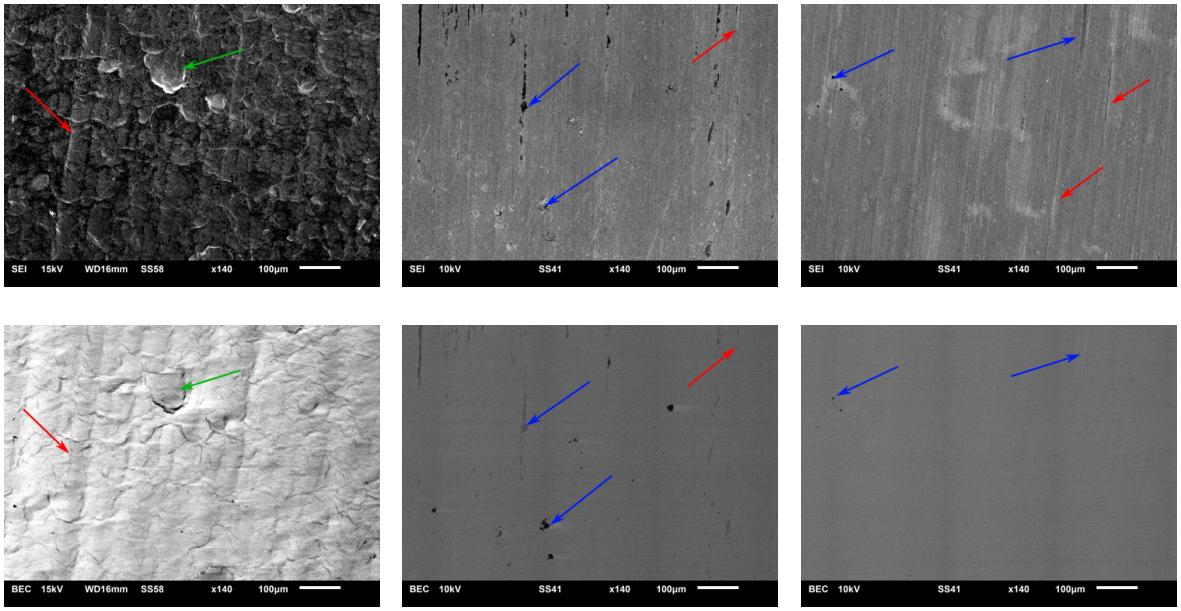

Abbildung 5.10: *SEM-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts). Oben sind die im SE-Modus aufgenommenen Bilder dargestellt und unten die entsprechenden Aufnahmen der selben Oberfläche im BSE-Modus. In den Aufnahmen sind Schleifriefen (rot), gröbere Oberflächenstrukturen (grün) sowie lokale Defekte (blau) markiert.*

Zur Überprüfung wird auf der Probe Nb_3Sn-Nb-KWHF ein beschädigter Bereich ausgewählt und bei einer 750-fachen Vergrößerung (ca. 180 µm·120 µm) untersucht. Abbildung 5.11 zeigt links die Aufnahme im SE- und rechts im BSE-Modus. In der BSE-Aufnahme erscheint der Defekt als dunkler Streifen, während in der SE-Aufnahme keine deutliche Vertiefung zu erkennen ist. Punktuelle EDX-Messungen, dargestellt im Anhang A in Abbildung A.36, liefern den lokalen Zinnanteil in Atomprozent. Die Messzeit der Punktmessungen beträgt 300 s pro Punkt bei einer Primärelektronenenergie von 10 kV. Für diese Primärenergie hat somit der Elektronenstrahl, nach Gleichung 2.5.1, eine Eindringtiefe von nur 514 nm und liegt unterhalb der angegeben Schichtdicken. Innerhalb des Defekts beträgt der Sn-Gehalt lediglich 18.09 at%, während die umliegende Schicht einen Sn-Anteil von 27.57 at% aufweist. Da angenommen werden kann, dass die zusätzlich auftretenden Peaks von Kohlenstoff und Sauerstoff auf Oberflächenverunreinigungen zurückzuführen sind, werden bei der Berechnung des Zinngehalts ausschließlich die Peaks von Niob und Zinn berücksichtigt. Aufgrund des geringen Sauerstoffanteils ändert sich der berechnete Sn-Gehalt auch unter Einbeziehung des Sauerstoff-Peaks lediglich im subprozentualen Bereich. Bei genauerer Betrachtung der BSE-Aufnahme ist zudem erkennbar, dass die Oberfläche von zahlreichen dunklen Punkten übersät ist, was auf eine inhomogene Verteilung des Zinns in der Schicht hinweist.

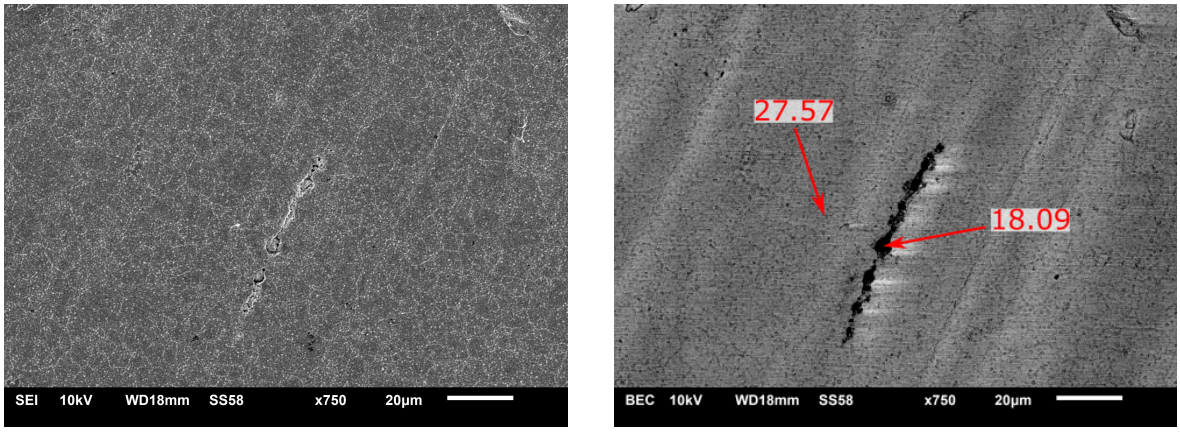

Abbildung 5.11: *SEM-Aufnahmen der Probe Nb_3Sn-Nb-KWHF. Links ist die Aufnahme im SE- und rechts die im BSE-Modus zu sehen. Über punktuelle EDX-Messungen wird der Sn-Anteil in Atomprozent ermittelt.*

Eine 2000-fache Vergrößerung (ca. 70 µm·45 µm) der Oberflächen aller drei Proben zeigt, dass die in Abbildung 5.11 beobachteten schwarzen Flecken auf sämtlichen Proben vorhanden sind. Abbildung 5.12 zeigt die entsprechenden SE- und BSE-Aufnahmen der drei Proben. In den SE-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die Oberflächen aus groben Körnern mit einer mittleren Größe von etwa 800 nm bestehen. Die Größen der Körner sind über die SEM-Aufnahmen in Abbildung A.37 im Anhang A bei einer 12000-fachen Vergrößerung (ca. 10 µm·7 µm) abgeschätzt worden. Je nach Orientierung dieser Körner erscheinen sie im SE-Modus heller oder dunkler. Im BSE-Modus zeigen sich bei der Probe Nb_3Sn-Nb-U auffällige dunkle Bereiche, während bei den beiden anderen Proben lediglich vereinzelte schwarze Flecken sichtbar sind. Punktuelle EDX-Messungen wurden auch hier durchgeführt, um den lokalen Zinngehalt zu bestimmen. Dabei zeigt sich, dass der Sn-Gehalt zwischen den unterschiedlich hellen Bereichen kaum variiert, sodass eine inhomogene Schichtzusammensetzung ausgeschlossen werden kann. Die dunklen Flecken und Bereiche in dieser Größenordnung resultieren vielmehr aus Schatteneffekten verschiedener Strukturen und Körner. Besonders deutlich wird dies bei der Probe Nb_3Sn-Nb-U, bei der sich eine Erhebung von unten links nach oben rechts erstreckt, die im BSE-Modus aufgrund der Schattierung wesentlich stärker hervortritt als im SE-Modus. Aus den EDX-Messungen lässt sich für die drei Proben der durchschnittliche Sn-Gehalt zu (26.90 ± 0.16) at%, (26.90 ± 0.32) at% und (26.65 ± 0.11) at% für die drei Proben Nb_3Sn-Nb-U, Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ bestimmen.

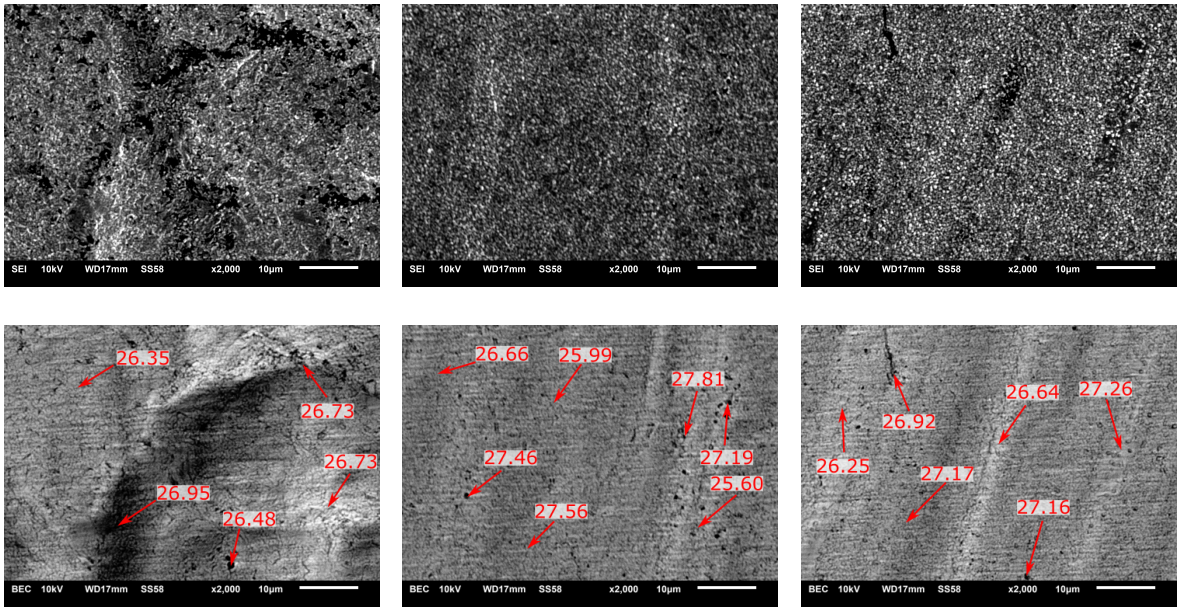

Abbildung 5.12: *SEM-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts). Oben sind die im SE-Modus aufgenommenen Bilder dargestellt und unten die entsprechenden Aufnahmen der selben Oberfläche im BSE-Modus. An den markierten Stellen ist der lokale Anteil an Sn in der Schicht in Atomprozent angegeben.*

Um eine größere Aussagekraft über die Zinnkonzentration treffen zu können, werden pro Probe jeweils zwei EDX-Messungen bei einer 100-fachen Vergrößerung (ca. 1300 µm·900 µm) für 600 s durchgeführt und die Konzentration über die ganze Fläche gemittelt. Die gemessenen Spektren sind im Anhang A in Abbildung A.38 zu finden. Aus den Spektren werden abermals die Zinnkonzentrationen berechnet und in Tabelle 5.16 zusammengestellt.

Tabelle 5.16: *Berechnete Zinnkonzentrationen aus den flächigen EDX-Messungen gemittelt über eine Fläche von ca. 1300 µm·900 µm im Vergleich zu den Konzentrationen berechnet aus den punktuellen Messungen. Die Primärelektronenenergie beträgt 10 kV.*

	Flächige Messung [at%]	Punktuelle Messung [at%]
Nb_3Sn-Nb-U	24.77 ± 0.13	26.90 ± 0.16
Nb_3Sn-Nb-KW	26.88 ± 0.01	26.90 ± 0.32
Nb_3Sn-Nb-KWHF	28.09 ± 0.22	26.65 ± 0.11

Die mithilfe des EDX ermittelten Zusammensetzungen weisen in allen Proben eine leichte Inhomogenität in der lateralen Zinnverteilung auf. Die flächenbasierten Analysen ergeben Sn-Gehalte zwischen etwa 24.8 at% und 28.1 at%, wohingegen punktuelle Messungen mit rund 26.6–26.9 at% geringere lokale Schwankungen zeigen. Die ermittelten Werte liegen damit geringfügig über der idealen Nb_3Sn-Stöchiometrie von Sn mit 25 at%, jedoch klar innerhalb des bekannten Homogenitätsbereichs der A15-Phase [165]. Dies weist darauf hin, dass der vorhandene Zinnüberschuss größtenteils in der Nb_3Sn-Gitterstruktur gelöst ist bzw. in nanoskaligen, nicht-langreichweitig geordneten Bereichen, wie zum Beispiel an Korngrenzen oder oberflächennah, vorliegt. Diese Interpretation wird durch die XRD-Messungen gestützt. Neben Nb_3Sn wird ausschließlich Nb des Substrats nachgewiesen, ohne zusätzliche Sn-reiche Intermetallphasen. Außerdem ist kein reines, kristallines Zinn in den XRD-Messungen nach-

weisbar. Die Kombination der XRD- und EDX-Ergebnisse zeigt somit konsistent, dass Nb_3Sn die eindeutig dominierende Phase der Schichten ist und lediglich ein leichter Sn-Überschuss vorliegt, der nicht zur Ausbildung von im XRD auflösbaren Sekundärphasen führt.

Ergebnisse der Oberflächenmorphologie der Nb_3Sn-Cu-Proben

Die Oberflächen der Proben Nb_3Sn-Cu werden zuerst bei einer 140-fachen Vergrößerung (ca. 900 µm·600 µm) betrachtet und sind in Abbildung 5.13 zu sehen. Die verwendete Beschleunigungsspannung für den Primärelektronenstrahl beträgt 10 kV. Die SE-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Cu-10 und Nb_3Sn-Cu-10m zeigen ausgeprägte lokale Kontrastvariationen, die auf Unterschiede in der Oberflächen- oder Schichtmorphologie hinweisen. Im Gegensatz dazu wirkt die Oberfläche der Probe Nb_3Sn-Cu-30m deutlich homogener, trotz der im Vergleich zu den anderen Proben sichtbar höheren und lokal stark variierenden Defektdichte. Während die Oberfläche von Probe Nb_3Sn-Cu-10 weitgehend frei von erkennbaren Defekten erscheint, treten bei Probe Nb_3Sn-Cu-10m lediglich vereinzelt Defekte auf. Die BSE-Aufnahme von Probe Nb_3Sn-Cu-10 zeigt markante Helligkeitsunterschiede, die mit den Kontrastvariationen der SE-Aufnahme korrespondieren und auf eine inhomogene Verteilung der Nb_3Sn-Schicht hindeuten. Bei Probe Nb_3Sn-Cu-10m treten ebenfalls Helligkeitsunterschiede auf. Diese ähneln jedoch eher topographisch bedingten Kontraständerungen, wie sie bereits bei den Nb_3Sn-Nb-Proben beobachtet wurden, und lassen weniger stark auf eine Schichtinhomogenität schließen. Die Probe Nb_3Sn-Cu-30m zeigt in der BSE-Aufnahme zwar dunkle Bereiche aufgrund der hohen Defektdichte, jedoch insgesamt ein homogenes Helligkeitsbild, was auf eine gleichmäßig ausgeprägte Nb_3Sn-Schicht schließen lässt.

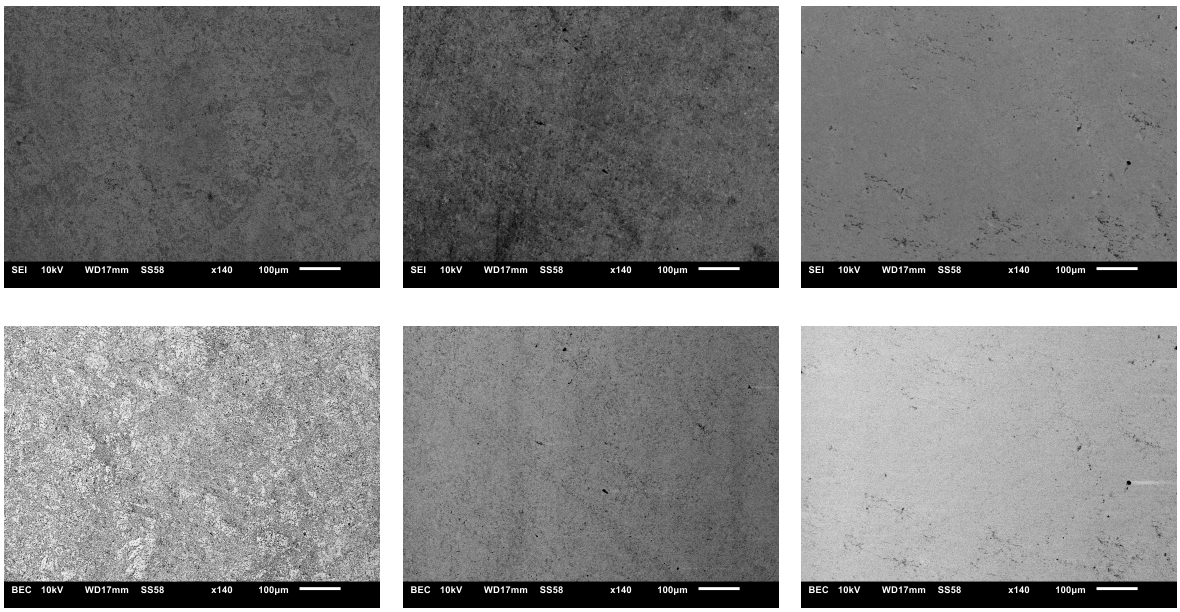

Abbildung 5.13: *SEM-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts) bei einer 140-fachen Vergrößerung (ca. 900 µm·600 µm). Oben sind die im SE-Modus aufgenommenen Bilder und unten die entsprechenden Aufnahmen der selben Oberfläche im BSE-Modus.*

Zur genaueren Charakterisierung der Oberflächenmorphologie werden die Proben zusätzlich bei einer 500-fachen Vergrößerung (ca. 260 µm·180 µm) untersucht und werden in Ab-

bildung 5.14 gezeigt. Ergänzend zu den SE- und BSE-Bildern werden an ausgewählten Positionen EDX-Punktanalysen bei einer Energie von 10 kV, was einer Eindringtiefe von etwa 0.5 µm entspricht, mit einer Messzeit von 300 s durchgeführt, aus denen die lokalen Zinnkonzentrationen in Atomprozent bestimmt werden. Die EDX-Punktmessungen der einzelnen Proben sind im Anhang A in Abbildung A.39 zu sehen. Die SE- und BSE-Aufnahmen der Probe Nb_3Sn-Cu-10 zeigen eine deutlich zweigeteilte Oberflächenstruktur. Neben einer relativ glatten Basisoberfläche ist eine darüber liegende, rauere Schicht ausgeprägt zu erkennen. Auffällig ist, dass die tiefer liegende Basisoberfläche im BSE-Modus heller erscheint als die darüberliegende Schicht. Da der BSE-Kontrast stark von der effektiven Ordnungszahl und der Probentiefe abhängt, weist dies darauf hin, dass sich auf der Nb_3Sn-Schicht lokal Bereiche geringerer effektiver Ordnungszahl befinden, was auf Sn-ärmere Volumenelemente hindeuten kann. Die EDX-Punktmessungen zeigen allerdings nur moderate Schwankungen im lokalen Sn-Gehalt, sodass keine eindeutige Korrelation zwischen hellen und dunklen Bereichen erkennbar ist. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Sn-ärmeren Schichtbereiche vergleichsweise dünn sein können und somit im EDX-Signal von der darunterliegenden Nb_3Sn-Schicht überlagert werden. Zum anderen ist bekannt, dass bei der Nb_3Sn-Herstellung über die Bronze-Route Sn-Verarmungszonen innerhalb der Nb_3Sn-Schicht auftreten können, die den lokal bestimmten Sn-Gehalt reduzieren [143, 159]. Dadurch kann es vorkommen, dass auch in Bereichen, die im BSE-Modus hell erscheinen, aufgrund solcher Verarmungszonen niedrigere Sn-Konzentrationen detektiert werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m überwiegend homogenere Oberflächen. Die dunkleren Bereiche in den jeweiligen BSE-Aufnahmen entsprechen weitgehend topographischen Vertiefungen und sind nicht chemischen Kontrastunterschieden zuzuschreiben. Die EDX-Punktmessungen dieser beiden Proben ergeben Sn-Konzentrationen von über 25 at%, womit sie deutlich höhere und konsistentere Sn-Gehalte aufweisen als die Probe Nb_3Sn-Cu-10.

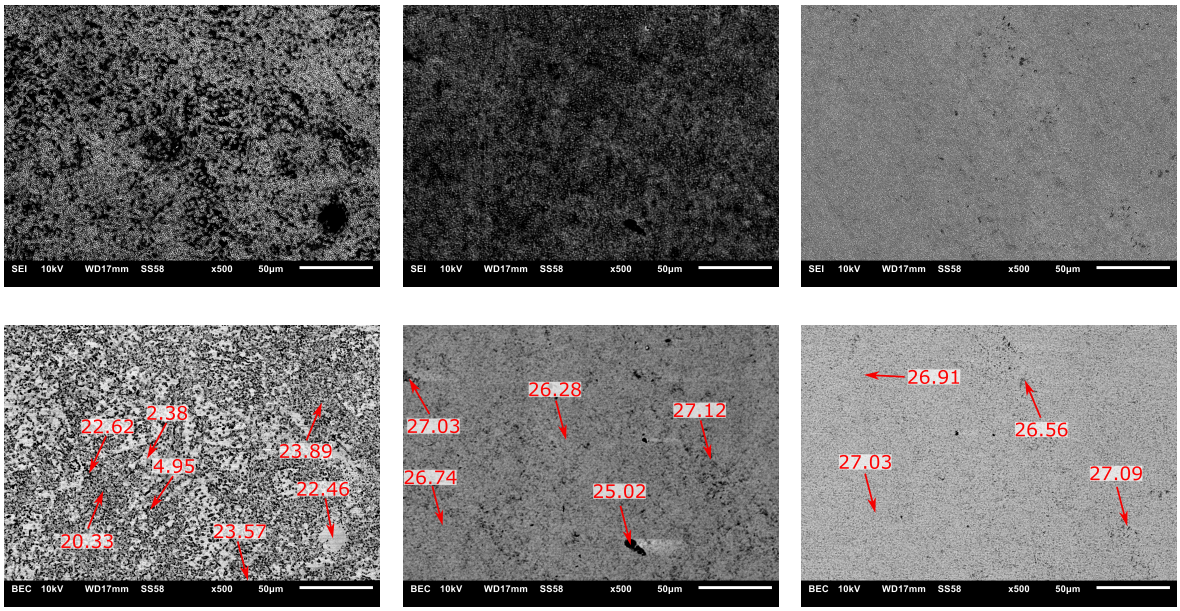

Abbildung 5.14: *SEM-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts) bei einer 500-fachen Vergrößerung (ca. 260 µm·180 µm). Oben sind die im SE-Modus aufgenommenen Bilder und unten die entsprechenden Aufnahmen der selben Oberfläche im BSE-Modus. An den markierten Stellen ist der lokale Anteil an Sn in der Schicht in Atomprozent angegeben.*

Für eine bessere Beurteilung der Oberfläche von Probe Nb_3Sn-Cu-10 wird diese, wie in Abbildung 5.15 zu sehen, bei einer 2300-fachen Vergrößerung (ca. 50 µm·40 µm) betrachtet. Die SE-Aufnahme zeigt eine stark vernetzte, poröse Morphologie mit netzartig ausgebildeten, fein skalierten Strukturelementen. In der BSE-Aufnahme heben sich die flockenartigen Domänen deutlich vom Untergrund ab und erscheinen dunkler als die tiefer liegenden Bereiche der Schicht. EDX-Punktmessungen bestätigen, dass die Sn-Konzentration in diesen Domänen, abhängig von deren lokaler Dicke, teilweise bis deutlich reduziert ist und Niob in diesen Bereichen dominiert. Die entsprechenden EDX-Spektren sind im Anhang A in Abbildung A.41 dargestellt. Weiterhin zeigt Abbildung 5.15 noch die Oberflächen von Probe Nb_3Sn-Cu-10m und Probe Nb_3Sn-Cu-30m bei einer 3500-fachen Vergrößerung (ca. 40 µm·25 µm). Bei Betrachtung der SE-Aufnahmen wird deutlich, dass die Anpassung der Sputterparameter einen positiven Effekt auf die Morphologie der Oberfläche hat. Beide Proben weisen eine geschlossene und dichte Oberfläche auf. Die erkennbaren Strukturen variieren in der Größe von ca. 0.4 µm bis 1.5 µm.

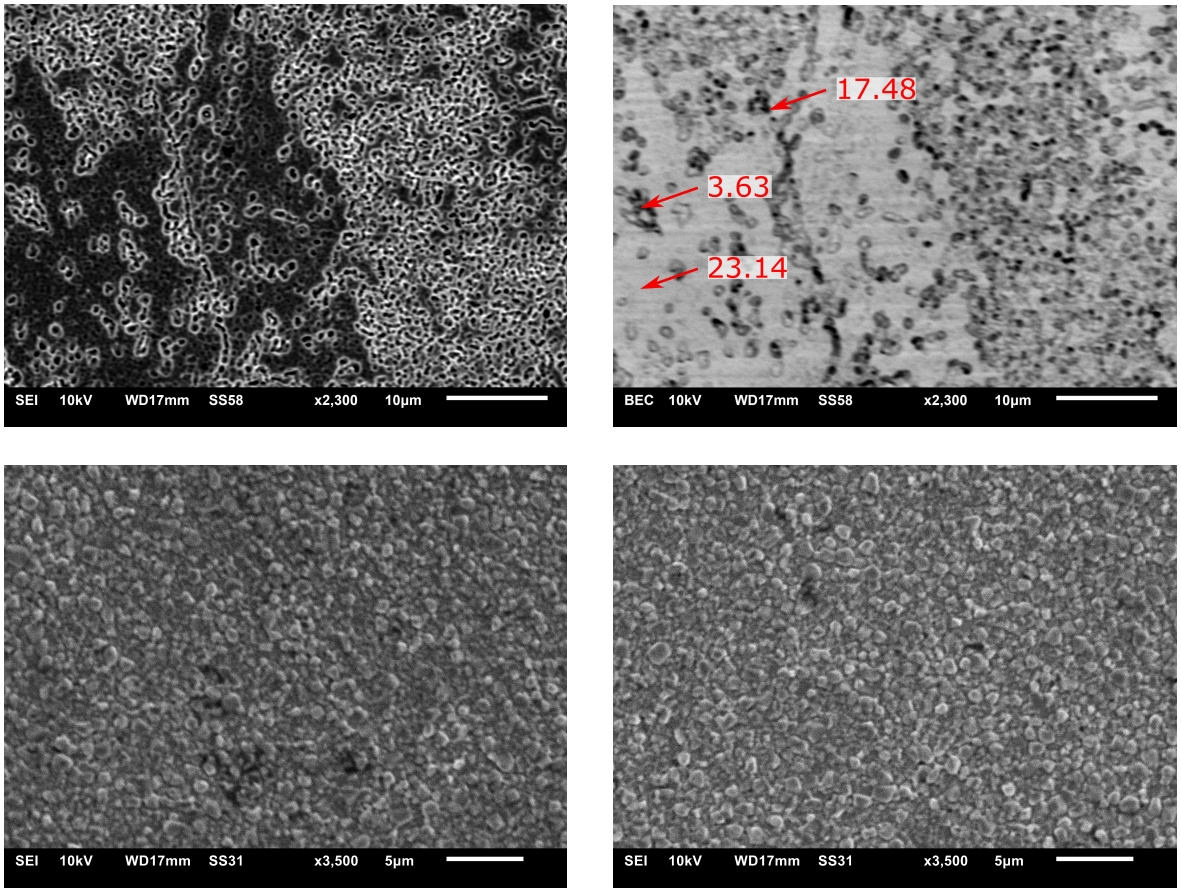

Abbildung 5.15: *SE- (links) und BSE-Aufnahme (rechts) der Probe Nb_3Sn-Cu-10 (oben) bei einer 2300-fachen Vergrößerung (ca. 50 µm·36 µm). An den markierten Stellen ist der lokale Anteil an Sn in der Schicht in Atomprozent angegeben. Zum Vergleich sind die SE-Aufnahmen der Proben Nb_3Sn-Cu-10m (unten links) und Nb_3Sn-Cu-30m (unten rechts) bei einer 3500-fachen Vergrößerung (ca. 40 µm·25 µm) gezeigt.*

Die Oberflächenmorphologie der Nb_3Sn-Schichten zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Sputterparametern der Nb-Zwischenschicht. Insbesondere Sputterdruck, Substrattemperatur, Sputterleistung und die gewählte Schichtdicke beeinflussen die Mikrostruktur der Nb-Zwischenschicht und damit maßgeblich die Homogenität der Nb_3Sn-Schicht. Die Nb-Zwischenschicht der Probe Nb_3Sn-Cu 10 wurde bei einer Substrattemperatur von 180 °C, einem Partialdruck von 2 Pa und einer Leistung von 600 W abgeschieden. Unter diesen Bedingungen ist von einer vergleichsweise geringen Adatombeweglichkeit während des Nb-Wachstums auszugehen, was die Ausbildung einer porösen, säulenförmigen Mikrostruktur begünstigt [166–168]. Obwohl die Arbeiten von Chang et al. [168] und Oudrhiri et al. [167] andere Materialsysteme untersuchen, zeigen sie grundlegend, dass ein erhöhter Sputterdruck über eine reduzierte Adatomenergie zu poröseren Mikrostrukturen führt, ein Mechanismus, der unabhängig vom spezifischen Material ist und auch für sputterdeponiertes Nb gilt. Da die Nb_3Sn-Schicht über die Bronze-Route durch Diffusion von Sn in Nb gebildet wird, fungiert die Nb-Zwischenschicht sowohl als Reaktionspartner als auch als Diffusionsmedium für Sn. Die Sn-Atome diffundieren aus der Bronzeschicht in die Nb-Zwischenschicht hinein. Ist die Nb-Zwischenschicht bereits porös, begünstigt dies aufgrund inhomogener Diffusionspfade eine lokal inhomogene Ausbildung der Nb_3Sn-Schicht, die sich morphologisch als netzartige oder

scheinbar poröse Oberfläche äußern kann. Eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 300 °C oder eine Senkung des Partialdrucks auf 0.8 Pa sorgt für eine höhere Adatombeweglichkeit bzw. für eine höhere mittlere freie Weglänge, wodurch dichtere Nb-Zwischenschichten ausgebildet werden können.
Für eine genauere Aussagekraft über die Zinnkonzentration in der Schicht werden abschließend flächige EDX-Messungen über 600 s bei einer 100-fachen Vergrößerung
(ca. 1300 µm·900 µm) und einer Primärelektronenenergie von 10 kV durchgeführt. Die gemessenen Spektren sind im Anhang A in Abbildung A.40 zu finden. Die aus den Spektren bestimmten Zinnkonzentrationen für die einzelnen Proben werden in Tabelle 5.17 zusammengefasst.

Tabelle 5.17: *Berechnete Zinnkonzentrationen aus den flächigen EDX-Messungen gemittelt über eine Fläche von ca. 1300 µm·900 µm im Vergleich zu den Konzentrationen berechnet aus den punktuellen Messungen. Die Primärelektronenenergie beträgt 10 kV.*

	Flächige Messung [at%]	Punktuelle Messung [at%]
Nb_3Sn-Cu-10	21.58 ± 0.88	17.17 ± 3.53
Nb_3Sn-Cu-10m	27.10 ± 0.18	26.44 ± 0.34
Nb_3Sn-Cu-30m	27.30 ± 0.24	26.89 ± 0.12

Die bestimmten Zinnkonzentrationen der flächigen EDX-Messung bestätigen die Ergebnisse der lokalen Punktmessungen. So zeigt sich für Probe Nb_3Sn-Cu-10 eine Zinnkonzentration von rund 22 at% für die flächige Messung und von ca. 17 at% für die einzelnen Punktmessungen. Zwar liegt die Zinnkonzentration im Schnitt in einem akzeptablen Bereich für Nb_3Sn [165], aber wie bereits durch die einzelnen Punktmessungen gezeigt wurde, schwankt die tatsächliche lokale Zinnkonzentration stark, was zu einer inhomogenen Schicht führt. Für die Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m stimmen die flächigen und punktuellen EDX-Messungen gut überein. Beide Methoden ergeben Mittelwerte der Zinnkonzentration von ungefähr 27 at%, was auf eine vergleichsweise homogene Schicht hinweist.

5.5 Untersuchung der Feldemissionseigenschaften

In diesem Kapitel werden die Feldemissionseigenschaften der Nb_3Sn-Proben untersucht. Als Vorbereitung auf die FESM-Messungen werden die Proben in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und anschließend mit ionisiertem Stickstoff abgeblasen. Anschließend werden die Proben auf Niobstifte geklebt und mit Leitsilber elektrisch leitend kontaktiert.
Für eine bessere Übersicht werden die Proben und einige Messparameter in Tabelle 5.18 gezeigt. Für alle Messungen wird die Spannungsrampe auf 25 $\frac{\mathrm{V}}{\mathrm{s}}$ und der maximale Strom auf 10 nA gesetzt.

Tabelle 5.18: *Messparameter der mit dem FESM gemessenen Nb_3Sn-Proben.*

Probe	Messmodus	Fläche	Schrittweite±1.00 [µm]	Max. Strom [nA]	Abstand±1.19 [µm]	ØSpitze [µm]
Nb_3Sn-Nb-U	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	12.70	280
Nb_3Sn-Nb-KW	I-V-Kurven	4.4 mm · 4.4 mm	317.50	10	15.81	280
Nb_3Sn-Nb-$KWHF$	I-V-Kurven	4.4 mm · 4.4 mm	317.50	10	15.81	280
Nb_3Sn-Cu-10	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	12.70	280
Nb_3Sn-Cu-10m	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	20.32	200
Nb_3Sn-Cu-30m	I-V-Kurven	6.4 mm · 6.4 mm	317.50	10	18.92	200

Die Schrittweiten sind so gewählt, dass es keinen Überlapp mit vorherigen Messpunkten gibt und sich somit die Messpunkte nicht gegenseitig beeinflussen. Die Fits der I-E-Kurven werden, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, durchgeführt. Als Austrittsarbeit wird ein Wert von Φ_{Nb_3Sn}=(4.50 ± 0.05) eV angenommen [169]. Der Startwert für die effektive Emissionsfläche S beträgt $10^{-23}\,\mathrm{m}^2$ und wird anschließend um 0.1-Schritten pro Größenordnung bis $10^{-8}\,\mathrm{m}^2$ erhöht. Es wird so für jede Φ-S-Kombination ein Fit durchgeführt.

Ergebnisse der Feldemissionsmessungen der Nb_3Sn-Nb-Proben

Die CCMaps der Proben Nb_3Sn-Nb sind in Abbildung 5.16 zu sehen. Um eine direkte Vergleichbarkeit der CCMaps zu gewährleisten, wurde die Farbskala bei allen Darstellungen auf eine maximale Einsatzfeldstärke von 600 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ normiert. In der CCMap der Probe Nb_3Sn-Nb-U lassen sich viele Orte mit hohen Einsatzfeldstärken im Bereich von 300 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ erkennen. Allerdings existieren dazwischen einige einzelne Messpunkte mit Einsatzfeldstärken von unter 200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Diese stark variierende Feldstärkenverteilung deutet auf eine ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit hin, was mit den in den SEM- und OP-Messungen beobachteten gröberen Strukturen konsistent ist. Im Vergleich dazu zeigen die Proben Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ insgesamt niedrigere Einsatzfeldstärken um 200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Während die CCMap von Probe Nb_3Sn-Nb-KW ebenfalls einzelne Bereiche mit geringeren Feldstärken aufweist, erscheint die Verteilung bei Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ homogener, wobei hier die Oberfläche einen größeren Bereich mit sehr kleinen Werten von E_{on} aufweist. Diese gleichmäßigere Einsatzfeldstärkenverteilung deckt sich mit den Ergebnissen der SEM- und OP-Messungen, die eine Verringerung der Oberflächenrauheit und eine Reduktion grober Strukturen nach der Behandlung mit Königswasser und Flusssäure zeigen. Die lokal auftretenden niedrigen Einsatzfeldstärken könnten von Defekten stammen, die, wie in den SEM-Aufnahmen sichtbar, über die gesamte Oberfläche verteilt sind. Beispielhafte I-E-Kurven sind im Anhang A in den Abbildungen A.42, A.43 und A.44 zu finden.

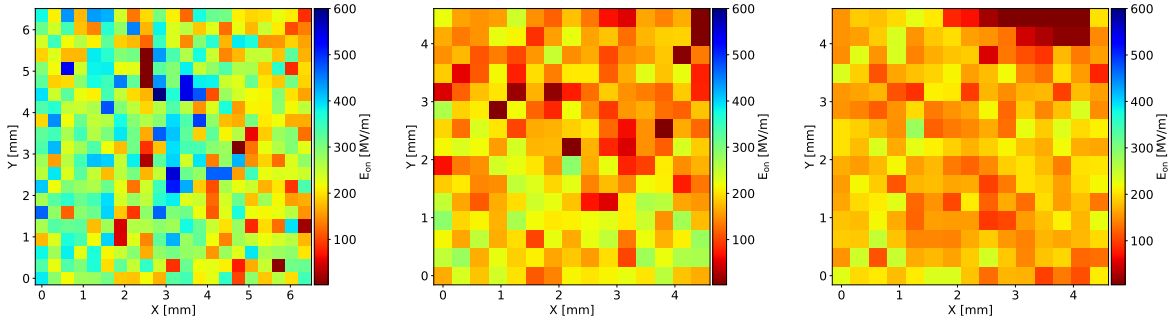

Abbildung 5.16: *CCMaps der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ (rechts). Zur besseren Vergleichbarkeit der CCMaps wurde die Farbskala für alle Abbildungen einheitlich auf eine maximale Einsatzfeldstärke von 600 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ festgelegt.*

Die in den CCMaps enthaltenden Einsatzfeldstärken werden als Nächstes in Abbildung 5.17 in Histogrammen dargestellt und mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet. Die Fitergebnisse sind in Tabelle A.20 im Anhang A zu finden. Um Messartefakte oder den Bereich niedriger Einsatzfeldstärke bei Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ herauszufiltern, werden die Schwellwerte E_S für die Proben Nb_3Sn-Nb-U und Nb_3Sn-Nb-KW auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und für Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ auf 80 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt.

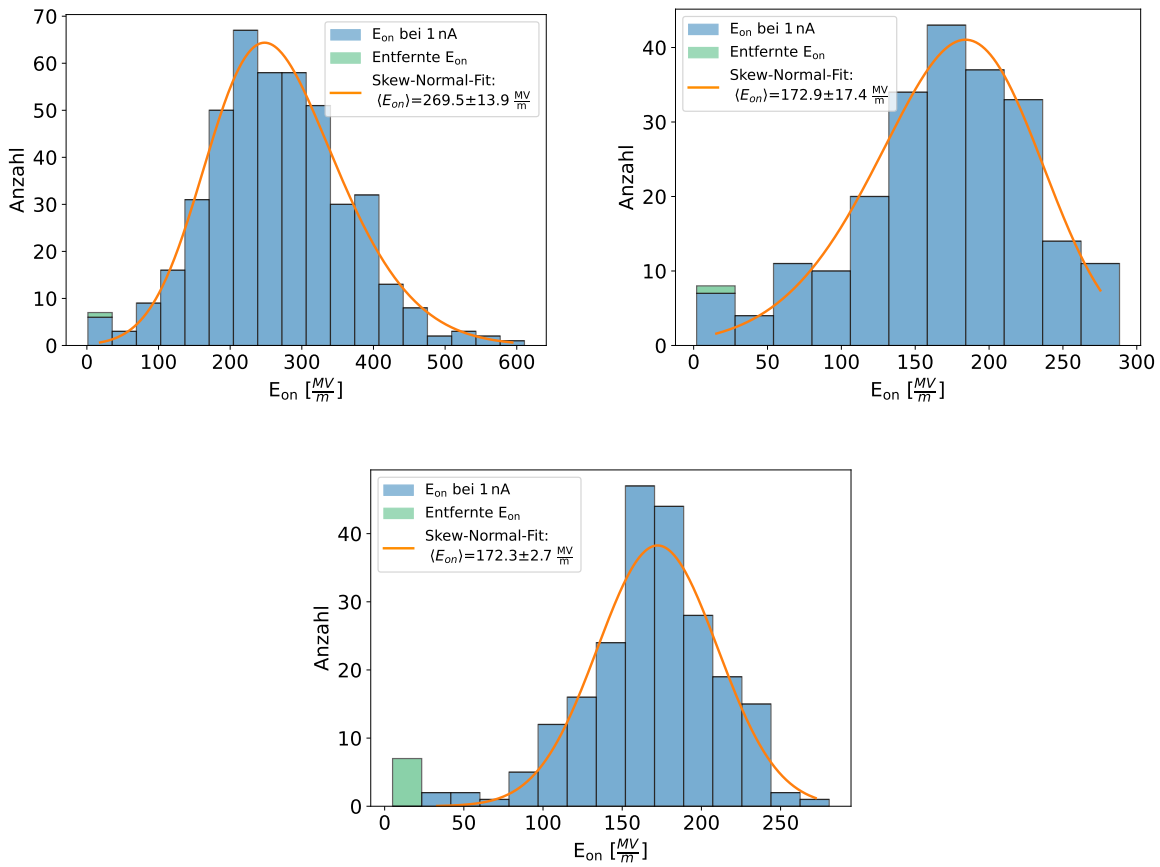

Abbildung 5.17: *Histogramme der Einsatzfeldstärkenverteilung der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (rechts) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (unten). Der Schwellwert E_S wurde für Nb_3Sn-Nb-U und Nb_3Sn-Nb-KW auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und für Nb_3Sn-Nb-KWHF auf 80 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ festgelegt. Die Histogramme wurden mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet.*

Aus den Histogrammen können nun der Erwartungswert und die Standardabweichung der Einsatzfeldstärken berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.19 dargestellt. Bei der Betrachtung von $\langle E_{on} \rangle$ fällt auf, dass dieser für Probe Nb_3Sn-Nb-U deutlich höher liegt als für die beiden anderen Proben. Dies steht zunächst im Widerspruch zur Erwartung, dass eine Reduzierung der Oberflächenrauheit und die Entfernung grober Strukturen zu geringeren Feldüberhöhungen und somit zu höheren Einsatzfeldstärken führen sollte. Eine mögliche Erklärung für diesen Unterschied könnte die Feldüberhöhung an Oberflächenstrukturen liefern. Zwar ist die Oberfläche von Probe Nb_3Sn-Nb-U deutlich rauer als die behandelten Proben, aber ein hoher R_z-Wert bedeutet nicht unbedingt eine große Feldüberhöhung. Der geometrische Feldüberhöhungsfaktor β ergibt sich aus dem Verhältnis der Höhe zum Spitzenradius einer Struktur. Die Strukturen auf der Oberfläche von Probe Nb_3Sn-Nb-U besitzen, wie in der SEM-Aufnahme in Abbildung 5.10 zu sehen ist, einen großen Radius im Verhältnis zur Höhe, was zu einem geringen geometrischen Feldüberhöhungsfaktor führt. Die Proben Nb_3Sn-Nb-KW und Nb_3Sn-Nb-KWHF hingegen weisen eine scheinbar glattere Oberfläche auf. Durch das Ätzen könnten jedoch auf mikroskopischer Skala kleinere, spitzere Strukturen entstanden sein, die trotz der insgesamt geringeren Rauheit zu höheren geometrischen Feldüberhöhungsfaktoren führen. Eine weitere mögliche Erklärung liegt in der Nachbehand-

lung der Oberfläche. Die Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* wurden nach dem Ätzen mit Königswasser beziehungsweise Königswasser und Flusssäure lediglich im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt. Daher könnten noch Rückstände der Ätzlösungen auf der Oberfläche vorhanden sein. Bei Niob-Cavities wurde bereits gezeigt, dass nach chemischer Oberflächenbearbeitung, wie zum Beispiel Elektropolitur oder BCP, Säurerückstände verbleiben können. Diese können insbesondere Wasserstoffverbindungen mit Niob bilden, was sowohl zu einer Reduktion des Gütefaktors bei niedrigen Feldstärken als auch zu einer Verringerung der Einsatzfeldstärke führt [5, 138, 139]. Ein anschließendes Ausheizen kann diese Niob-Wasserstoff-Verbindungen aufbrechen und die Rückstände wirksam entfernen. Es kann also sein, dass die chemischen Verunreinigungen der Oberfläche einen größeren Einfluss auf die Einsatzfeldstärke haben als die Rauheit der Oberfläche. Zwischen den Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* ist praktisch kein Unterschied zwischen den Werten von $\langle E_{on} \rangle$ zu erkennen. Die berechnete Standardabweichung s_{on} beschreibt, wie homogen die Oberfläche in Bezug auf die Einsatzfeldstärke ist. So besitzt Probe *Nb_3Sn-Nb-U* im Vergleich zu den anderen Proben einen deutlich größeren Wert für s_{on}, was darauf hinweist, dass die groben Strukturen zu lokalen Feldüberhöhungen führen und somit die Einsatzfeldstärke lokal reduzieren. Wie zuvor bereits beschrieben, zeigt sich auch in s_{on} der Probe *Nb_3Sn-Nb-KWHF* eine homogenere Einsatzfeldstärkeverteilung. Eine Einteilung der Messpunkte in die jeweiligen Kategorien zeigt keine Auffälligkeiten, weshalb diese hier nicht weiter betrachtet werden. Die entsprechenden Plots können aber in Abbildung A.48 im Anhang A gefunden werden.

Tabelle 5.19: *Erwartungswerte $\langle E_{on} \rangle$ und Standardabweichung s_{on} der Einsatzfeldstärke der Nb_3Sn-Nb-Proben.*

Probe	$\langle E_{on} \rangle$ $[\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}]$	s_{on} $[\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}]$
Nb_3Sn-Nb-U	269.5 ± 13.9	94.7 ± 14.0
Nb_3Sn-Nb-KW	172.9 ± 17.4	61.4 ± 3.0
Nb_3Sn-Nb-KWHF	172.3 ± 2.7	37.9 ± 0.6

Um die Hypothese zu prüfen, dass durch das Ätzen Säurerückstände auf der Oberfläche verbleiben, wäre es notwendig, die Proben auszuheizen und anschließend erneut im FESM zu vermessen. Die Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* bestehen jedoch aus nur 0.5 mm starkem Blech und lassen sich beim Entfernen vom Probenhalter leicht verbiegen. Da für das Ausheizen eine andere Befestigung nötig ist, müssen die Proben vom ursprünglichen Halter abgelöst werden. Dieser Schritt führt zu weiteren Verformungen, die sich auch nach mechanischem Begradigen nicht vollständig beheben lassen. Auf Mikrometerskala zeigen sich weiterhin Wellenstrukturen, wie sie im langreichweitigen Mikroskop des FESM deutlich sichtbar sind. Dadurch wird eine präzise Justierung der Probe im FESM unmöglich, und flächige Messungen können nicht durchgeführt werden. Da bei den bisherigen Probensystemen (NbTiN und Nb_3Sn) gezeigt wurde, dass die Standardabweichung der Skew-Normal-Verteilung groß ist, liefern vereinzelte Punktmessungen keine ausreichende Statistik, um eine Aussage über eine mögliche Verbesserung der mittleren Einsatzfeldstärke zu treffen. Unabhängig davon, ob ein Ausheizen der Proben möglich ist, stellt sich grundsätzlich die Frage, inwieweit die FESM-Messung selbst die Probenoberfläche verändert und ob wiederholte Messungen über denselben Bereich die Einsatzfeldstärke merklich beeinflussen können. Daher wird im Folgenden untersucht, wie stark Feldemission die Oberflächenmorphologie von Nb_3Sn modifiziert. Hierfür werden alle drei *Nb_3Sn-Nb*-Proben unter dem SEM betrachtet. Abbildung 5.18 zeigt beispielhaft die SEM-Aufnahme der Probe *Nb_3Sn-Nb-KW*, wobei das Bild der Oberflächen-

veränderung bei den anderen Proben analog ist. Diese sind im Anhang A in den Abbildungen A.45 und A.46 zu finden.

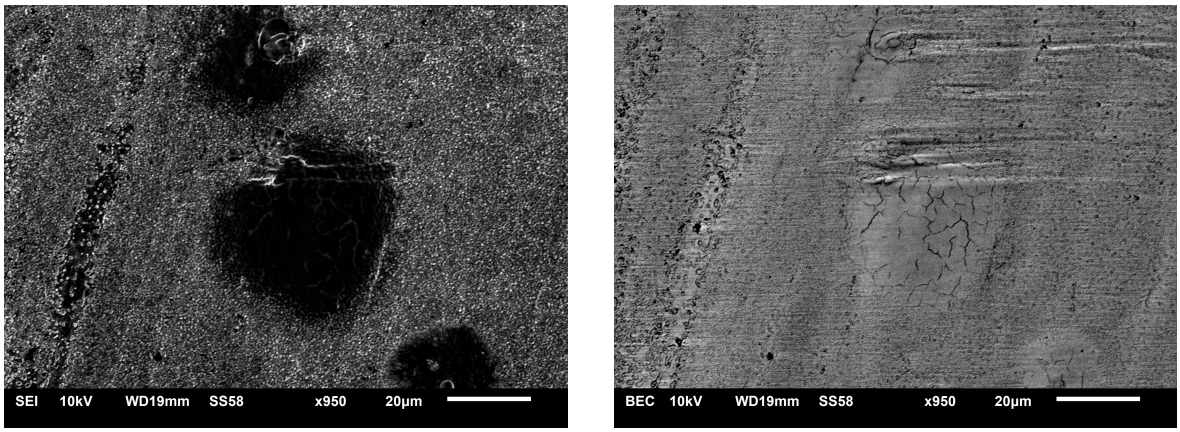

Abbildung 5.18: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Nb-KW im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass sich die Oberflächenveränderungen auf einem deutlich kleineren Maßstab abspielen, als es der Spitzendurchmesser vorgibt. Es ist erkennbar, dass nur Bereiche mit einem Durchmesser von 20 µm oder weniger betroffen sind. In der SE-Aufnahme erscheint die veränderte Oberfläche deutlich dunkler als die unbehandelte Umgebung. Dies weist auf eine Glättung der Oberfläche hin, da die scharfkantigen Strukturen der unbehandelten Bereiche ein stärkeres SE-Signal erzeugen und somit ein höherer Kontrast entsteht. Zusätzlich sind in der geglätteten Fläche feine Risse sichtbar. Die BSE-Aufnahme liefert ein klareres Bild der Oberflächenveränderung. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich die Oberfläche lokal geglättet hat, ohne dass sich der Kontrast aufgrund einer Veränderung der Schichtzusammensetzung verändert hätte. In den geglätteten Bereichen treten ebenfalls deutliche Risse auf. Die EDX-Messungen in Abbildung A.47 im Anhang A zeigen, dass diese Risse oberflächennah sind. Die Zinnkonzentration bleibt unverändert und unterscheidet sich nicht von der umliegenden Schicht. Somit kann ausgeschlossen werden, dass der beobachtete Kontrast auf eine Veränderung der Schichtzusammensetzung zurückzuführen ist.
Eine Glättung der Oberfläche führt zu einer Verringerung der lokalen Feldüberhöhung, was bei einer erneuten Messung über dieselbe Fläche zu einer scheinbar höheren Einsatzfeldstärke führen könnte. Da sich die Oberflächenmodifikationen jedoch im Vergleich zum Spitzendurchmesser in einer vernachlässigbaren Größenordnung bewegen, ist dieser Effekt gering. Der Spitzendurchmesser beträgt etwa 280 µm, sodass die umliegende, unveränderte Oberfläche den dominierenden Beitrag zur Feldüberhöhung liefert. Somit ist zu erwarten, dass die lokale Glättung kaum Einfluss auf das Messergebnis hat. Ein teilweises Überlappen bereits vermessener Flächen wird daher als unproblematisch angesehen.

Ergebnisse der Feldemissionsmessungen der Nb_3Sn-Cu-Proben

Die CCMaps der Proben Nb_3Sn-Cu sind in Abbildung 5.20 zu sehen. Für eine direkte Vergleichbarkeit werden die CCMaps auf eine maximale Einsatzfeldstärke von $600\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ normiert. Die CCMap der Probe Nb_3Sn-Cu-10 zeigt eine stark ausgeprägte Inhomogenität der Einsatzfeldstärken. Neben Bereichen mit hohen E_{on}-Werten bis zu $600\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ treten Regionen mit deutlich niedrigeren Werten um $100\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auf. Diese großen Unterschiede lassen sich nicht durch die inhomogene Zusammensetzung der Nb_3Sn-Schicht erklären, da die Domänengrößen mit unterschiedlicher Sn-Konzentration deutlich kleiner sind als sowohl die Schrittweite des Scans als auch der Durchmesser der Kegelstumpfspitze (vgl. Kapitel 5.4). Vielmehr deuten die Beobachtungen darauf hin, dass die Welligkeit des Wafer-Substats eine dominante Rolle spielt. Das Langreichweitenmikroskop des FESM zeigt, dass sich der Abstand zwischen Spitze und Probe bei lateralen Bewegungen in X- und Y-Richtung kontinuierlich verändert, wie in Abbildung 5.19 dargestellt ist. Während der Bewegung der Spitze über eine Strecke von 8.7 mm in Y-Richtung wurde die Änderung des Abstands kontinuierlich beobachtet. Zur Veranschaulichung sind in der Abbildung drei repräsentative Positionen dargestellt, an denen der Proben-Spitzen-Abstand bestimmt wurde. Der anfängliche Abstand beträgt etwa 26 µm (Abbildung 5.19 links), reduziert sich nach 3.7 mm auf ungefähr 15 µm (Abbildung 5.19 mitte) und nimmt anschließend wieder auf etwa 20 µm zu (Abbildung 5.19 rechts). Der beobachtete nicht-monotone Verlauf des Abstands ist nicht mit einer systematischen Fehljustage der Probe vereinbar, da in diesem Fall eine kontinuierliche Zu- oder Abnahme des Abstands zu erwarten wäre. Stattdessen deutet das Verhalten auf eine Welligkeit der Probenoberfläche hin, die zu lokalen Variationen des Abstands führt. Eine mögliche Ursache für die beobachtete Welligkeit ist der Herstellungsprozess der Probe über die Bronzeroute, da Kupfer bei Temperaturen von etwa 700 °C eine hohe homologe Temperatur erreicht, wodurch thermisch aktivierte Prozesse wie Diffusion und Kriechen einsetzen, die plastische Formänderungen der Oberfläche begünstigen können [170, 171]. Für die FESM-Messung der Probe Nb_3Sn-Cu-10 wurde ein Bereich gewählt, bei dem diese Abstandsänderung nur minimal ist.

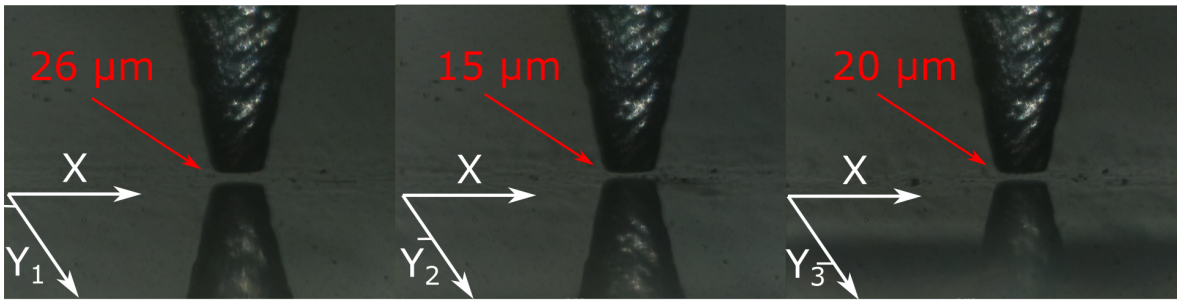

Abbildung 5.19: *Änderung des Proben-Spitzen-Abstands während einer Bewegung über 8.7 mm in Y-Richtung. Es ist gut zu erkennen, wie der anfängliche Abstand von ca. 26 µm (links) sich auf ca 15 µm reduziert (mitte) und anschließend wieder größer wird (rechts).*

Lokale Vertiefungen führen somit zu höheren und lokale Erhebungen zu niedrigeren E_{on}-Werten. Die CCMap der Probe Nb_3Sn-Cu-10m weist eine deutlich homogenere Verteilung der Einsatzfeldstärken auf. Der maximale E_{on}-Wert beträgt jedoch mit etwa $420\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ spürbar weniger als bei Probe Nb_3Sn-Cu-10. Gleichzeitig treten vermehrt einzelne Pixel mit Einsatzfeldstärken unterhalb von $100\,\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auf. Dies lässt sich durch die Oberflächenmorphologie erklären. Wie in Kapitel 5.4 anhand der SEM-Aufnahmen gezeigt wird, existieren Domänen mit ausgeprägten spitzen Strukturen, die zu größeren Feldüberhöhungsfaktoren β führen.

Lokal vergrößerte Feldüberhöhungen reduzieren entsprechend den E_{on}-Wert. Die absolute Größe der Domänen ist dabei unerheblich, da die Strukturen mit dem höchsten β die niedrigste Einsatzfeldstärke haben und damit den fließenden Strom dominieren. Die CCMap der Probe Nb_3Sn-Cu-$30m$ zeigt im Vergleich zu Probe Nb_3Sn-Cu-$10m$ eine leicht inhomogenere Verteilung der Einsatzfeldstärken. Die Werte liegen überwiegend im Bereich von 200–300 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ und werden von vereinzelten niedrigen E_{on}-Punkten durchsetzt. Die Ursache hierfür wird ebenfalls durch die SEM-Aufnahmen gestützt. Die Nb_3Sn-Schicht erscheint zwar insgesamt homogen, weist jedoch zahlreiche Defekte auf. An den Rändern dieser Defekte treten lokal erhöhte Feldüberhöhungen auf, wodurch die Einsatzfeldstärke reduziert wird. Diese lokalen Feldemissionszentren spiegeln sich direkt in der CCMap wider. Beispielhafte I-E-Kurven sind im Anhang A in den Abbildungen A.49, A.50 und A.51 zu finden.

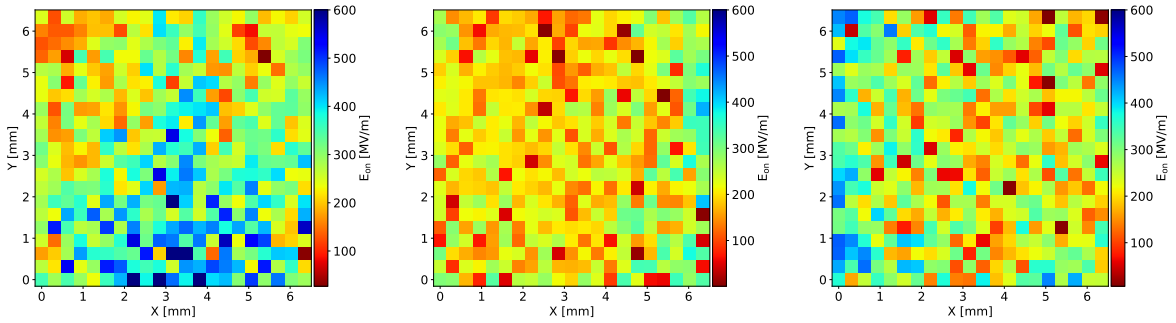

Abbildung 5.20: *CCMaps der Proben Nb_3Sn-Cu 10 (links), Nb_3Sn-Cu 10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu 30m (rechts). Zur besseren Vergleichbarkeit der CCMaps wurde die Farbskala für alle Abbildungen einheitlich auf eine maximale Einsatzfeldstärke von 600 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ festgelegt.*

Die in den CCMaps enthaltenen Einsatzfeldstärken werden anschließend in Abbildung 5.21 in Form von Histogrammen dargestellt und jeweils mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet. Die entsprechenden Fitergebnisse finden sich in Tabelle A.21 im Anhang A. Um Messartefakte herauszufiltern, wurde der Schwellwert E_S für alle Proben einheitlich auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ festgelegt.

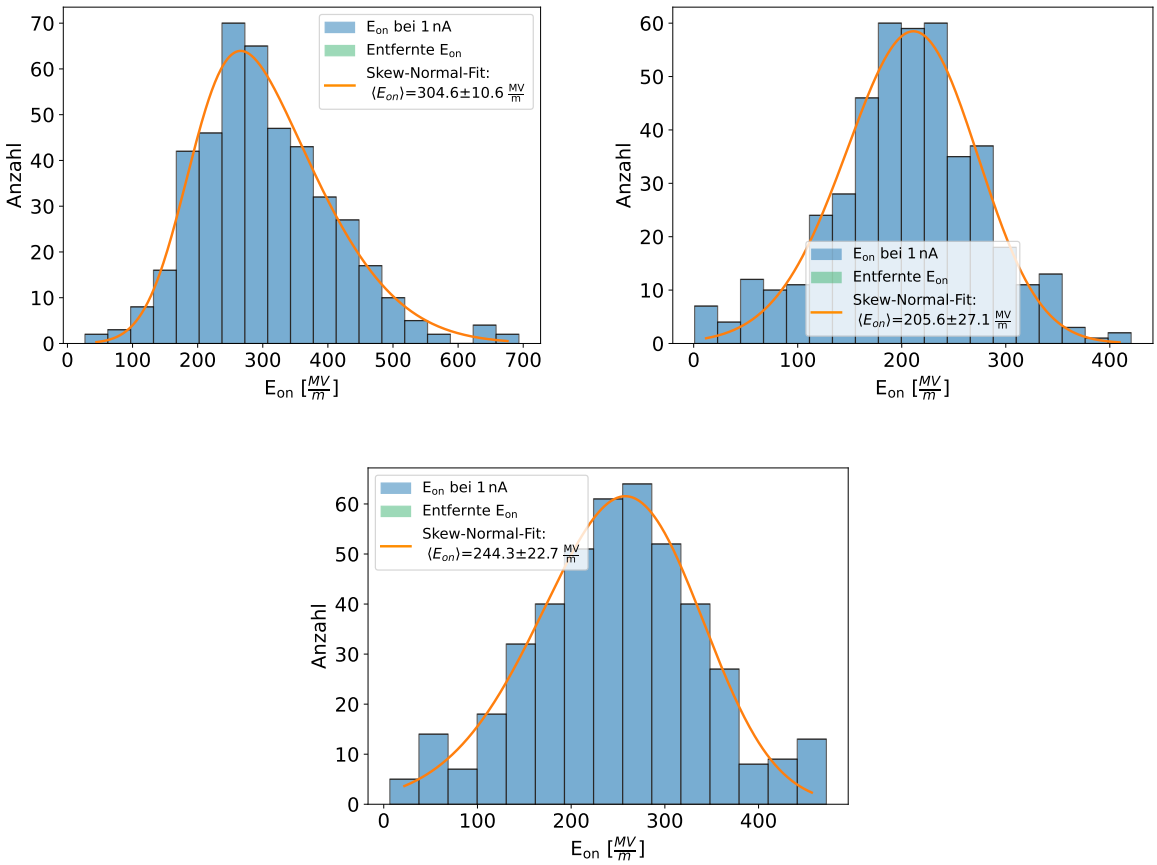

Abbildung 5.21: *Histogramme der Einsatzfeldstärkenverteilung der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (rechts) und Nb_3Sn-Cu-30m (unten). Der Schwellwert E_S wurde 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ festgelegt. Die Histogramme wurden mit einer Skew-Normal-Verteilung gefittet.*

Aus den Histogrammen können nun die Erwartungswerte und die Standardabweichung der Einsatzfeldstärken berechnet werden. Die Ergebnisse zu den Proben Nb_3Sn-Cu sind in Tabelle 5.20 zusammengefasst. Bei der Betrachtung von $\langle E_{on} \rangle$ fällt auf, dass dieser für die Probe Nb_3Sn-Cu-10 deutlich höher liegt als für die beiden anderen Proben. Darüber hinaus zeigt die Probe Nb_3Sn-Cu-10 eine Verteilung mit einem ausgeprägten Ausläufer zu höheren Feldstärken, während die Probe Nb_3Sn-Cu-10m eine eher symmetrische Verteilung aufweist. Die Probe Nb_3Sn-Cu-30m hingegen besitzt einen Ausläufer auf der niederfeldseitigen Flanke. Insgesamt weisen die beiden letztgenannten Proben eine stärker begrenzte Verteilung hinsichtlich der maximalen Feldstärke auf. Diese deutlichen Unterschiede in den Einsatzfeldstärken lassen sich anhand der SEM-Aufnahmen, welche in Kapitel 5.4 gezeigt sind, erklären. Die Probe Nb_3Sn-Cu-10 weist eine sehr poröse, stark vernetzte Oberflächenmorphologie mit rundlichen, flockenartigen Domänen auf. Diese Strukturen weisen potenziell einen größeren Krümmungsradius auf, was zu einem geringen Wert für β führt und somit nur eine geringe Feldüberhöhung an diesen Strukturen stattfinden kann. In Kombination mit der Welligkeit der Probe und eventuellen scharfen Kanten, die sich an Defekten befinden können, lässt sich zum einen der hohe Erwartungswert von (304.6 ± 10.7) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ als auch die große Standardabweichung von (101.9 ± 9.7) $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ erklären. Wie zu erwarten führen bei Probe Nb_3Sn-Cu-10m die Regionen der Oberfläche mit den spitzeren Strukturen dazu, dass hier eine stärkere Feldüberhöhung

statt findet und somit $\langle E_{on} \rangle$ im Vergleich zu den beiden anderen Proben deutlich reduziert ist. Auch die auftauchenden Defekte auf der Oberfläche von Probe Nb_3Sn-Cu-30m sorgen für eine stärkere Feldüberhöhung. Allerdings ist hier der Erwartungswert der Einsatzfeldstärke um ungefähr 20 % höher als bei Nb_3Sn-Cu-10m. Obwohl Probe Nb_3Sn-Cu-30m zahlreiche Defekte aufweist, liegt der Erwartungswert von E_{on} höher als bei Probe Nb_3Sn-Cu-10m. Dies deutet darauf hin, dass die Defektdichte geringer ist oder die Defektkanten einen größeren Krümmungsradius und damit niedrigere lokale Werte von β aufweisen.

Tabelle 5.20: *Erwartungswerte $\langle E_{on} \rangle$ und Standardabweichung s_{on} der Einsatzfeldstärke der Nb_3Sn-Cu-Proben.*

Probe	$\langle E_{on} \rangle$ [$\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$]	s_{on} [$\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$]
Nb_3Sn-Cu-10	304.6 ± 10.6	101.9 ± 9.7
Nb_3Sn-Cu-10m	205.6 ± 27.1	64.32 ± 25.6
Nb_3Sn-Cu-30m	244.3 ± 22.7	89.1 ± 22.9

Ein höherer Wert von $\langle E_{on} \rangle$ bedeutet jedoch nicht automatisch, dass die Probe für die Cavity-Anwendung besser geeignet ist. Zwar zeigt Probe Nb_3Sn-Cu-10 den höchsten Erwartungswert, gleichzeitig weist die Probe jedoch die inhomogenste Nb_3Sn-Verteilung und eine stark poröse Schichtstruktur auf. Dies kann sich negativ auf andere kritische Parameter auswirken. So variiert die lokale Zusammensetzung auf der Oberfläche stark, was die Vorteile der höheren kritischen Temperatur von Nb_3Sn teilweise aufhebt. Außerdem kann die Vermischung von Nb_3Sn und Niob zu erhöhtem Oberflächenwiderstand R_s führen.

Die Messungen führen zu sichtbaren Veränderungen der Oberflächenmorphologie. In Abbildung 5.22 wird beispielhaft eine solche Veränderung der Probe Nb_3Sn-Cu-10m gezeigt. Für die Proben Nb_3Sn-Cu-10 und Nb_3Sn-Cu-30m sind diese Veränderungen analog und die entsprechenden Abbildungen finden sich im Anhang A in den Abbildungen A.52 und A.53. Durch die Feldemission kommt es lokal zu Aufschmelzungen, die die Oberfläche glätten. An einzelnen Messpunkten treten häufig mehrere dieser kreisrunden, aufgeschmolzenen Bereiche auf. Sobald unterhalb der Kegelstumpfspitze eine Region aufschmilzt, reduziert sich dort der Wert für β. Gleichzeitig kann sich in der Fläche eine neue Mikrospitze mit einem höheren β ausbilden, wodurch der Strom erneut an dieser Stelle fließt und weitere lokale Aufschmelzungen verursacht. Dieser Vorgang kann während eines Messzyklus mehrfach hintereinander auftreten. Die BSE-Aufnahme, in Abbildung 5.22, zeigt, dass die Sn-Konzentration innerhalb der aufgeschmolzenen Bereiche nahezu unverändert bleibt. Gleichzeitig treten in diesen Regionen Risse auf. Die hohen Temperaturen während des Schmelzprozesses und das anschließende schnelle Abkühlen auf Mikrosekundenskalen führen zu erheblichen thermischen Spannungen, die Rissbildung begünstigen können. Im Kontext der Feldemission entstehen diese Temperaturen lokal durch hohe Stromdichten an den Emissionsstellen. Der Elektronenstrom kann dabei kurzzeitig stark ansteigen und sich in Form von Mikroentladungen entladen, wodurch es zu einem lokalen Aufschmelzen der Oberfläche kommt. Die in den SEM-Aufnahmen beobachteten, stark lokalisierten aufgeschmolzenen Bereiche lassen sich auf genau diesen Mechanismus zurückführen. Ein vergleichbarer thermisch getriebener Prozess wurde bereits beim Laserpolieren von Niobproben beobachtet [172], wobei die zugrunde liegenden Effekte auch auf lokal begrenzte elektrische Entladungen übertragbar sind.

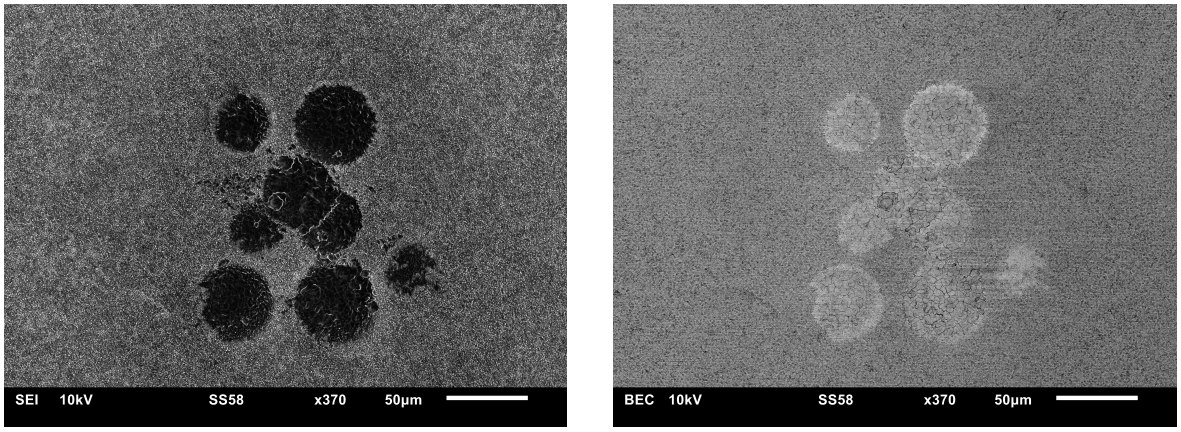

Abbildung 5.22: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Cu-10m im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

Die Häufigkeit des Auftretens solcher aufgeschmolzener Bereiche ist unabhängig von der Probe. So zeigt sich für alle drei Proben ein ähnliches Bild der Beschädigungen, wie es im Anhang A in Abbildung A.54 zu sehen ist. Allerdings zeigen sich deutliche Unterschiede im Emissionsverhalten, was die Einteilung in die verschiedenen Kategorien in Abbildung 5.23 verdeutlicht. Hier ist eindeutig zu sehen, dass für die Probe Nb_3Sn-Cu-10 Ereignisse der Kategorie 2 deutlich häufiger auftreten als für die anderen beiden Proben. Dagegen zeigt Probe Nb_3Sn-Cu-10m deutlich öfters Ereignisse der Kategorie 3 und für Probe Nb_3Sn-Cu-30m ist keine eindeutige Häufigkeit einer bestimmten Kategorie zu erkennen. Kategorie 1 entspricht einem idealen Fowler-Nordheim-Verlauf, während die Kategorien 2 und 3 durch eine Verringerung bzw. Erhöhung des Feldüberhöhungsfaktors β infolge von Oberflächenmodifikationen charakterisiert sind. Kategorie 4 beschreibt Messungen mit Aktivierungsverhalten.

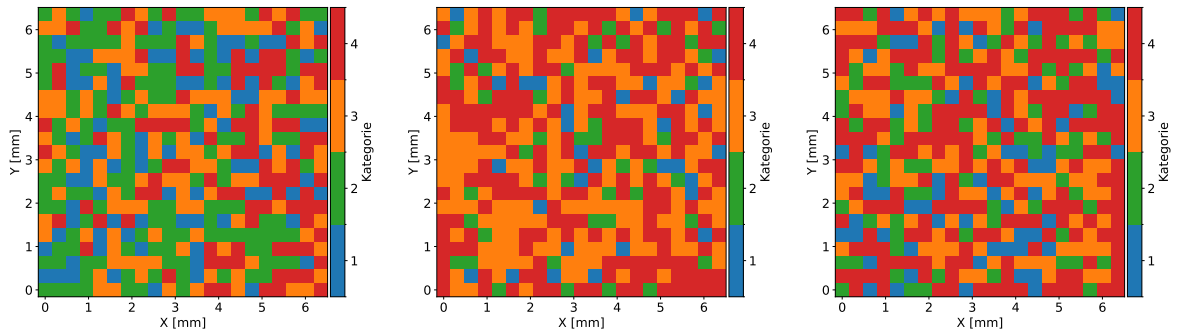

Abbildung 5.23: *Einteilung der Messpunkte in die jeweiligen Kategorien der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts).Hier sind einige Messpunkte entsprechend ihrer Kategorie markiert: blau für $\beta_1 = \beta_2$, grün für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} < 1$, orange für für $\frac{\beta_2}{\beta_1} > 1$ und rot für Aktivierung.*

Eine detaillierte Betrachtung der aufgeschmolzenen Bereiche der Probe Nb_3Sn-Cu-10 zeigt, wie in Abbildung 5.24 dargestellt, keine Rissbildung. Dieses Verhalten kann auf die poröse Morphologie der Ausgangsschicht zurückgeführt werden. Mehrere Studien zeigen, dass poröse Materialien in der Lage sind, thermische Spannungen effektiver abzubauen, da lokale Temperaturgradienten durch die erhöhte strukturelle Nachgiebigkeit besser kompensiert wer-

den können [173, 174]. Dadurch wird die Ausbildung thermisch induzierter Risse, wie sie bei dichteren und kompakteren Schichten auftreten, deutlich reduziert. Risse stellen wiederum scharfe geometrische Diskontinuitäten dar, die zu einer erhöhten lokalen Feldüberhöhung führen und somit das FN-Verhalten in Richtung größerer β-Werte verschieben. Für die poröse Probe Nb_3Sn-Cu-10 bedeutet die effektive Unterdrückung von Rissbildung, dass die lokalen Aufschmelzprozesse überwiegend zu einer Glättung der Oberfläche führen. Dies äußert sich in der Häufung von Messpunkten der Kategorie 2, die eine Reduktion von β anzeigen. Bei den Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m hingegen begünstigt die dichtere Ausgangsstruktur die Ausbildung von Rissen während der thermischen Belastung. Diese Risse können trotz einer makroskopisch glatteren Oberfläche zu einer lokalen Erhöhung der Feldüberhöhung führen. Entsprechend werden Messpunkte dort häufiger der Kategorie 3 zugeordnet.

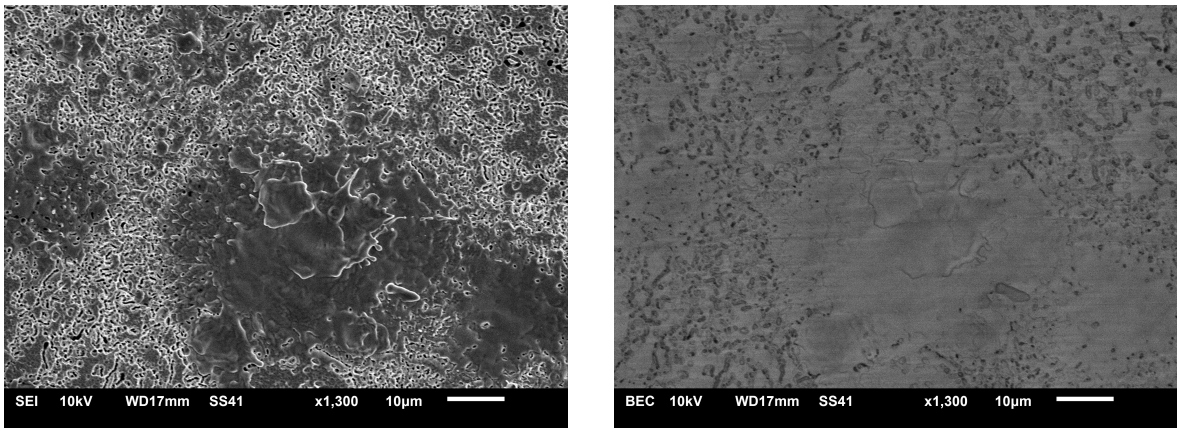

Abbildung 5.24: *SEM-Aufnahmen der aufgeschmolzenen Oberfläche von Nb_3Sn-Cu-10 im SE- (links) und BSE-Modus (rechts) bei einer 1300-fachen Vergrößerung (ca. 100 µm·70 µm).*

5.6 Diskussion der Ergebnisse der Nb_3Sn-Proben

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass alle betrachteten Nb_3Sn-Proben eine gut ausgebildete A15-Phase aufweisen und somit grundsätzlich für supraleitende Anwendungen geeignet sind. Unterschiede zwischen den Proben ergeben sich jedoch insbesondere in der Oberflächenmorphologie, der Homogenität der Schichten sowie in den Feldemissionseigenschaften, die für den Einsatz in Beschleunigerstrukturen von entscheidender Bedeutung sind. Für supraleitende Cavities ist dabei insbesondere der Gütefaktor Q_0 eine zentrale Kenngröße, da er direkt mit den dissipativen Verlusten über den Oberflächenwiderstand R_s verknüpft ist. Eine Erhöhung lokaler Verluste führt somit unmittelbar zu einer Reduktion von Q_0 und damit zu einer Verschlechterung der Leistungsfähigkeit der Kavität.
Für die Proben mit Nb-Substrat zeigt sich, dass die Oberflächenbehandlung mit Königswasser beziehungsweise Königswasser und Flusssäure keinen messbaren Einfluss auf die Kristallstruktur oder die mittlere Gitterkonstante der Nb_3Sn-Phase hat. Die strukturelle Qualität der Schichten ist somit für alle drei Proben vergleichbar. Deutliche Unterschiede treten jedoch in der Oberflächenmorphologie und den Feldemissionseigenschaften auf. Die unbehandelte Probe Nb_3Sn-Nb-U weist eine hohe makroskopische Rauheit sowie ausgeprägte grobe Strukturen auf, die zu einer stark inhomogenen Verteilung der Einsatzfeldstärken führen. Trotz des hohen mittleren Einsatzfeldes ist diese Probe aufgrund der großen Standardabweichung und der lokal stark variierenden Feldüberhöhungen für eine Beschleunigeranwendung unge-

eignet, da solche Inhomogenitäten zu instabilem Emissionsverhalten und frühzeitigem Auftreten von Feldemission führen können. Darüber hinaus führt die erhöhte Oberflächenrauheit zu einer Vergrößerung des effektiven Oberflächenwiderstands R_s, wodurch die dissipativen RF-Verluste steigen und der Gütefaktor Q_0 reduziert wird [175, 176]. Lokale Feldüberhöhungen begünstigen zudem eine verstärkte Erwärmung der Oberfläche, was im Extremfall zu einem lokalen Übergang in den normalleitenden Zustand führen kann und somit die maximal erreichbaren Beschleunigungsfelder begrenzt.
Die chemisch behandelten Proben *Nb_3Sn-Nb-KW* und *Nb_3Sn-Nb-KWHF* zeigen eine deutlich homogenere Oberfläche und entsprechend geringere Streuungen der Einsatzfeldstärken. Dies ist ein klarer Vorteil im Hinblick auf eine reproduzierbare und stabile Emission. Allerdings liegen die mittleren Einsatzfeldstärken beider Proben signifikant unter denen der unbehandelten Probe. Dies deutet darauf hin, dass neben der Oberflächenrauheit weitere Effekte, wie beispielsweise die Ausbildung mikroskopischer, spitzer Strukturen oder chemische Rückstände aus dem Ätzprozess, die Feldemission dominieren. Für die Bewertung hinsichtlich einer Beschleunigeranwendung ist jedoch zu berücksichtigen, dass eine hohe Einsatzfeldstärke allein kein hinreichendes Kriterium darstellt. Die reduzierte Rauheit und die homogenere Oberfläche der behandelten Proben führen zu einer gleichmäßigeren Feldverteilung und damit zu geringeren lokalen Verlustleistungen. Dies wirkt sich positiv auf den Oberflächenwiderstand R_s aus und begünstigt somit höhere Gütefaktoren Q_0 im Vergleich zur unbehandelten Probe. Zwischen den beiden behandelten Proben zeigt sich, dass *Nb_3Sn-Nb-KWHF* die homogenste Verteilung der Einsatzfeldstärken besitzt, jedoch gleichzeitig keine Verbesserung der mittleren Einsatzfeldstärke gegenüber *Nb_3Sn-Nb-KW* erreicht. Zudem führt die zusätzliche Behandlung mit Flusssäure zu einer erhöhten Rauheit entlang der Schleifriefen, was auf eine partielle Reaktivierung von Oberflächenstrukturen hinweist. Insgesamt lässt sich somit festhalten, dass die behandelten Nb-Proben zwar hinsichtlich der Homogenität und der zu erwartenden Reduktion der RF-Verluste Vorteile gegenüber der unbehandelten Probe besitzen, jedoch keine der Varianten gleichzeitig eine hohe Einsatzfeldstärke und eine geringe Streuung erreicht. Für eine Anwendung in Beschleunigerstrukturen erscheinen diese Proben daher nur eingeschränkt geeignet, insbesondere ohne eine zusätzliche Nachbehandlung, wie beispielsweise ein Ausheizen zur Entfernung von Rückständen.
Für die Proben mit Cu-Substrat zeigt sich ein deutlich stärkerer Einfluss der Herstellungsparameter auf die resultierenden Schichteigenschaften. Während auch hier die A15-Phase in allen Proben nachgewiesen werden kann, treten erhebliche Unterschiede in der Mikrostruktur, der Stöchiometrie und der Oberflächenmorphologie auf. Die Ausgangsprobe *Nb_3Sn-Cu*-10 weist eine stark poröse und inhomogene Schichtstruktur auf, die durch die Mikrostruktur der Nb-Zwischenschicht bestimmt wird. Die EDX-Messungen zeigen deutliche Schwankungen im lokalen Sn-Gehalt sowie insgesamt reduzierte Zinnkonzentrationen. Diese Inhomogenität führt zu lokal unterschiedlichen supraleitenden Eigenschaften und damit zu lokalen Variationen des Oberflächenwiderstands, was sich negativ auf den Gütefaktor Q_0 auswirkt. Insbesondere Sn-defiziente Regionen innerhalb der Nb_3Sn-Schicht führen zu lokal reduzierten kritischen Temperaturen und können die Dissipation im HF-Betrieb dominieren [177]. Gleichzeitig erhöhen die poröse Struktur sowie topographische Defekte und raue Oberflächen die lokale Feldüberhöhung und begünstigen verlustbehaftete Prozesse sowie frühzeitige Feldemission [178]. Zwar zeigt die Probe den höchsten mittleren Einsatzfeldwert, jedoch ist die Verteilung der Feldemission stark inhomogen und wird zusätzlich durch makroskopische Effekte wie die Welligkeit des Substrats beeinflusst. In Kombination mit der porösen Struktur und den lokalen Sn-defizienten Bereichen ist diese Probe für eine Beschleunigeranwendung ungeeignet.

Durch die Optimierung der Sputterparameter bei den Proben Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m kann die Mikrostruktur der Nb-Zwischenschicht und damit die Qualität der Nb_3Sn-Schicht deutlich verbessert werden. Beide Proben zeigen eine dichte, geschlossene Oberfläche sowie eine homogene Zinnverteilung nahe der idealen Stöchiometrie. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil dar, da homogene und stöchiometrisch korrekte Nb_3Sn-Schichten mit geringeren Oberflächenwiderständen und somit höheren Gütefaktoren Q_0 verbunden sind. Demgegenüber zeigen experimentelle Studien, dass glatte und homogene Nb_3Sn-Schichten deutlich verbesserte supraleitende Eigenschaften, insbesondere geringere Oberflächenwiderstände und höhere Qualitätsfaktoren, aufweisen [6]. Gleichzeitig weisen beide Proben homogenere Feldemissionseigenschaften auf als die Ausgangsprobe. Dennoch zeigen sich Unterschiede zwischen den beiden optimierten Proben. Die Probe Nb_3Sn-Cu-10m weist lokal vermehrt spitze Strukturen auf, die zu erhöhten Feldüberhöhungsfaktoren und damit zu niedrigeren Einsatzfeldstärken führen. Die Probe Nb_3Sn-Cu-30m hingegen zeigt zwar eine höhere Defektdichte, jedoch sind diese Defekte offenbar weniger feldemissionsaktiv, was sich in einem höheren mittleren Einsatzfeld im Vergleich zu Nb_3Sn-Cu-10m widerspiegelt. Dies deutet darauf hin, dass nicht allein die Anzahl der Defekte entscheidend ist, sondern insbesondere deren geometrische Ausprägung.
Vor diesem Hintergrund erscheint für die Anwendung in supraleitenden Cavities nicht eine möglichst poröse, sondern vielmehr eine dichte, homogene und defektarme Nb_3Sn-Schicht als die sinnvollere Strategie. Ziel sollte es sein, die Vorteile kompakter Schichten hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften mit einer möglichst geringen Dichte an feldemissionsaktiven Defekten zu kombinieren. Vor diesem Hintergrund stellt die Probe Nb_3Sn-Cu-30m den besten Kompromiss der untersuchten Systeme dar, da sie eine homogene Schicht mit geeigneter Stöchiometrie und reduzierten Verlustmechanismen mit vergleichsweise stabilen Feldemissionseigenschaften vereint.
Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Optimierung der Nb-Zwischenschicht bei Cu-basierten Systemen einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Nb_3Sn-Schicht und deren Eignung für Beschleunigeranwendungen hat. Während die Nb-basierten Proben durch ihre begrenzte Kombination aus Homogenität und Einsatzfeldstärke eingeschränkt sind und insbesondere hinsichtlich des erreichbaren Gütefaktors Nachteile aufweisen, bieten die optimierten Nb_3Sn/Nb/Cu-Mehrschichtsysteme ein deutlich größeres Potenzial. Insbesondere dichte und homogene Schichten mit kontrollierter Mikrostruktur erscheinen als vielversprechender Ansatz, um hohe Gütefaktoren und gleichzeitig hohe Beschleunigungsfelder zu realisieren und somit die Vorteile von Nb_3Sn für supraleitende Cavities vollständig auszunutzen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss struktureller und chemischer Oberflächeneigenschaften auf die Feldemissionseigenschaften von Nb_3Sn-Dünnschichten auf Niob- und Kupfersubstraten sowie von NbTiN-Dünnschichten systematisch zu untersuchen. Zur Charakterisierung der Feldemissionseigenschaften der Proben wurden Messungen der parasitären Feldemission durchgeführt, die sowohl punktuell als auch flächig mithilfe des FESM erfolgten. Das FESM ermöglicht Feldemissionsmessungen im UHV über Flächen von 2.5 mm·2.5 mm und einer lateralen Auflösung von 1 µm. Bei einem Abstand von 10 µm können Feldstärken von maximal 1000 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ realisiert werden. Das FESM-System befand sich zu Beginn der Arbeiten in einem renovierungsbedürftigen Zustand und wurde im Rahmen dieser Arbeit insbesondere durch die Entwicklung einer neuen Steuerungssoftware in Python grundlegend überarbeitet. Die Software stellt eine grafische Benutzeroberfläche (GUI) bereit, die eine automatische Abstandsmessung zwischen Testspitze und Probe ermöglicht sowie verschiedene Messtrajektorien und -modi implementiert. Neben einzelnen Punktmessungen können auch Linienscans und Flächenscans über den vollen Verfahrweg der Linearachsen durchgeführt werden. Außerdem können neben der klassischen Strom-Spannungs-Kurve auch Konstante-Strom- und Konstante-Spannungs-Maps sowie die Stromentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen werden. Die parallel dazu entwickelten Auswertungsskripte können die gespeicherten Daten sofort verwenden und liefern gefittete Daten und fertige Plots in Form von Strom-Spannungs-Kurven oder die Daten können auch als Emissionskarten dargestellt werden. Mit dieser modernisierten Infrastruktur konnte eine zuverlässige und reproduzierbare Charakterisierung der elektrischen Oberflächeneigenschaften der untersuchten Dünnschichten gewährleistet werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden NbTiN-Dünnschichten untersucht, die unterschiedlichen Wärmebehandlungen unterzogen wurden, um den Einfluss der Temperatur auf Kristallstruktur, Oberflächenmorphologie und Feldemissionseigenschaften zu evaluieren. Es wurden drei Probenserien untersucht, bestehend aus unbehandelten Schichten als Referenz sowie aus Proben, die bei 900 °C bzw. 1000 °C nachbehandelt wurden, sodass sich temperaturabhängige Veränderungen gezielt analysieren lassen. Die Röntgendiffraktometrie zeigt, dass die unbehandelten Schichten trotz identischer Prozessparameter eine stark schwankende Textur, Kristallitgrößen und Eigenspannungen aufweisen. Die Kristallitgrößen liegen bei etwa 75 Å, während Eigenspannungen von 2–3 GPa gemessen werden. Die Wärmebehandlung führt in allen Fällen zu ausgeprägter Kornvergrößerung, zu einer deutlichen Bevorzugung der (111)-Orientierung der kubischen NaCl-Struktur von NbTiN (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Nr. 225) sowie zu einer signifikanten Reduktion der verbleibenden Spannung auf Werte unterhalb von

1 GPa. Bei 1000 °C wachsen die Kristallite nahezu bis zur gesamten Schichtdicke, was auf ein weitreichendes, thermisch getriebenes Kornwachstum mit struktureller Relaxation hinweist. Die makroskopische Oberflächenrauheit verringert sich nach der Wärmebehandlung um etwa 20–30 %, was auf temperaturinduzierte Diffusionsprozesse und die daraus resultierende Minimierung der Oberflächenenergie zurückgeführt wird. Auf der nanoskopischen Skala zeigen rasterkraftmikroskopische Aufnahmen jedoch keine systematischen Änderungen der oberflächennahen Struktur. Lokal auftretende Erhebungen konnten mittels korrelierter SEM- und EDX-Analytik als kohlenstoffhaltige Kontaminationen an der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht identifiziert werden. Die Feldelektronenemissionsmessungen mittels FESM zeigen deutliche Unterschiede im Emissionsverhalten. Die unbehandelten Proben weisen mittlere Einsatzfeldstärken von etwa 60 MV/m auf und zeigen eine hohe Anfälligkeit für delaminationsbedingte Oberflächenschäden bereits bei geringen elektrischen Feldern. Bei den behandelten Proben steigt die mittlere Einsatzfeldstärke auf 180–200 MV/m an. Diese Verbesserung ist nicht allein durch die verringerte Oberflächenrauheit erklärbar, sondern geht maßgeblich auf den geringeren Beschädigungsgrad sowie die strukturelle Relaxation zurück. Die deutlich geringere Delaminationsneigung der 1000 °C-Proben ist auf die Kombination aus geringer Restspannung und starkem Kornwachstum zurückzuführen. Die Beobachtung einer unbehandelten Probe mit vergleichbaren strukturellen Eigenschaften wie die 1000 °C-Proben, jedoch geringerer Einsatzfeldstärke, deutet darauf hin, dass die thermische Behandlung zusätzlich zu einer Reduktion von Defekten und leichten Kontaminationen führt, die die Feldemissionseigenschaften wesentlich beeinflussen. Darüber hinaus bewirkt die Wärmebehandlung eine Homogenisierung der Schichtstruktur und der Materialeigenschaften, was insbesondere im Hinblick auf die potenzielle Anwendung von NbTiN-Multilayern in Cavities von Bedeutung ist.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit Nb_3Sn-Dünnschichten, die auf Nb-Substraten sowie auf Cu-Substraten mit einer Nb-Zwischenschicht aufgebracht wurden. Bei den *Nb_3Sn-Nb*-Proben wurde die Oberflächenvorbehandlung des Nb-Substrats variiert (unbehandelt, Behandlung mit Königswasser sowie Königswasser mit anschließender Flusssäure), während bei den *Nb_3Sn-Cu*-Proben die Sputterparameter der Nb-Zwischenschicht gezielt verändert wurden. Analog zu den NbTiN-Dünnschichten wurden für beide Serien die Kristallstruktur, Oberflächenmorphologie und Feldemissionseigenschaften untersucht. Die Röntgendiffraktometrie zeigt für alle Proben die Ausbildung der erwarteten A15-Struktur von Nb_3Sn (Raumgruppe $Pm\bar{3}n$). Neben den Diffraktionsmaxima des Nb_3Sn-Peaks treten nur Nb-Peaks auf, die bei *Nb_3Sn-Nb* vom Substrat und bei *Nb_3Sn-Cu* von der Zwischenschicht stammen. Die Analysen der Intensitätsverhältnisse und Kristallitgrößen deuten auf eine anisotrope Schicht hin. Für *Nb_3Sn-Nb* liegen die Kristallitgrößen im Mittel bei 500–650 Å, für *Nb_3Sn-Cu* bei 540–810 Å. Bei *Nb_3Sn-Nb* hat die chemische Oberflächenvorbehandlung des Nb-Substrats, bestehend aus einer unbehandelten Probe sowie jeweils einer Probe nach Behandlung mit Königswasser und Königswasser mit anschließender Flusssäure, keinen signifikanten Einfluss auf die XRD-Ergebnisse, während bei *Nb_3Sn-Cu* die Modifikation der Nb-Zwischenschicht die Kristallitgrößen beeinflusst. *Nb_3Sn-Cu*-10 zeigt die kleinsten Kristallite, wohingegen *Nb_3Sn-Cu*-10*m* und *Nb_3Sn-Cu*-30*m* etwa gleich große Kristallite im Bereich von etwa 400 Åbis 1000 Åbesitzen. Zudem tritt bei *Nb_3Sn-Cu*-10*m* und *Nb_3Sn-Cu*-30*m* eine stärkere Abweichung der Netzebenenabstände von den Werten einer idealen, spannungsfreien Nb_3Sn-Struktur auf, was die Anisotropie verdeutlicht. Die Rauheitsanalyse mittels optischer Profilometrie war nur für *Nb_3Sn-Nb* möglich, da das OP zu dem Zeitpunkt der Messungen von *Nb_3Sn-Cu* beschädigt war. Die Behandlung mit Königswasser (KW) oder Königswasser + Flusssäure (KWHF) reduziert die Rauheiten deutlich, um bis zu 76 % für

R_a und 68 % für R_z. Die Schleifriefen bleiben erhalten, wobei bei Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ eine deutliche Richtungsabhängigkeit der Rauheitsparameter sichtbar ist. Horizontal zu den Riefen liegen R_a um 112 % und R_z um 35 % höher. Die SEM-Aufnahmen zeigen, dass die behandelten Nb_3Sn-Nb-Proben von groben Strukturen befreit werden und eine homogenere Oberfläche aufweisen, allerdings steigt die Defektdichte leicht an. BSE-Aufnahmen liefern keine Unterschiede in der Sn-Verteilung, die Konzentration liegt bei etwa 27 at% auf den untersuchten Flächen von ungefähr 1 mm·1 mm. Bei den Nb_3Sn-Cu-Proben zeigt sich der Einfluss der Nb-Zwischenschicht auf die Nb_3Sn-Schicht deutlich. Nb_3Sn-Cu-10 besitzt eine stark poröse, flockenartige Struktur mit inhomogener Sn-Verteilung zwischen 17–22 at%, während Nb_3Sn-Cu-10m und Nb_3Sn-Cu-30m geschlossene, homogenere Schichten mit Sn-Konzentrationen von ca. 27 at% aufweisen. Nb_3Sn-Cu-10m weist leichte Kontrastunterschiede in SE-Aufnahmen auf, die auf Topographievariationen hindeuten, während Nb_3Sn-Cu-30m eine homogenere Oberfläche mit hoher Defektdichte zeigt. Die Unterschiede in der Oberflächenmorphologie spiegeln sich in den Feldemissionseigenschaften wider. Zwar besitzt Nb_3Sn-Nb-U deutlich gröbere Strukturen als die beiden restlichen Nb_3Sn-Nb-Proben, diese können aber deutliche größere Krümmungsradien aufweisen, was zu einer kleineren Feldüberhöhung führen kann. Dies führt dazu, dass Nb_3Sn-Nb-U mit ungefähr 270 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ den höchsten Erwartungswert der Einsatzfeldstärke der drei Proben besitzt. Außerdem können chemische Verunreinigungen auf der Oberfläche der behandelten Nb_3Sn-Nb-Proben die Einsatzfeldstärke weiter senken, was sich auch in den Erwartungswerten widerspiegelt. Beide chemisch behandelten Proben weisen nur einen Erwartungswert der Einsatzfeldstärke von ca. 170 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auf. Eine weiterführende Untersuchung möglicher chemischer Verunreinigungen war jedoch nicht möglich, da bei zwei Proben dünne Nb-Substrate verwendet wurden, die sich leicht verbiegen. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit der Messgeometrie beeinträchtigt, sodass ein erneutes Messen, insbesondere im Sinne von Ausheizen und anschließender Feldemissionsanalyse, keine belastbaren Ergebnisse liefert. Nb_3Sn-Cu-10 erreicht innerhalb der Nb_3Sn-Cu-Proben die höchsten Einsatzfeldstärken, mit rund 300 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$, was auf die poröse Oberfläche und die großen Krümmungsradien der flockenartigen Strukturen zurückzuführen ist, die die Feldüberhöhung reduzieren. Nb_3Sn-Cu-10m zeigt aufgrund der dichteren und raueren Bereiche stärkere Feldüberhöhung und einen niedrigeren Erwartungswert von ca. 200 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$. Nb_3Sn-Cu-30m weist im Vergleich zu Nb_3Sn-Cu-10m trotz hoher Defektdichte einen etwas höheren Erwartungswert von 250 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ auf, was auf größere Krümmungsradien der Defekte zurückgeführt werden kann.

Für zukünftige Untersuchungen ist ein Upgrade des FESMs geplant, bei dem eine neue XYZ-Stage auf Basis von Linearaktuatoren zum Einsatz kommt. Diese wird eine deutlich höhere Auflösung von 40 nm ermöglichen und dank zweier Goniometertische eine verbesserte Probennivellierung erlauben. Die erhöhte Präzision erlaubt eine genauere Bestimmung der Einsatzfeldstärken sowie Messungen auf kleineren Flächen. Die gewonnenen Erkenntnisse werden dazu beitragen, das Verständnis der Feldemission auf mikroskopischer Skala zu vertiefen und die Entwicklung leistungsfähigerer Cavities weiter zu unterstützen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass für die Optimierung der Feldemissionseigenschaften sowie der Eignung für SRF-Cavity-Anwendungen nicht allein hohe lokale Einsatzfeldstärken entscheidend sind, sondern insbesondere die Homogenität, Defektstruktur und Stöchiometrie der Schichten eine zentrale Rolle spielen. Poröse und stark strukturierte Oberflächen können zwar lokal zu einer Reduktion des Feldüberhöhungsfaktors führen, gehen jedoch häufig mit einer erhöhten Inhomogenität der Schicht sowie mit variierenden Materialeigenschaften einher. Dies ist insbesondere für Nb_3Sn-Schichten auf Cu-Substraten zu beobachten, bei denen eine

poröse Morphologie mit großen Schwankungen der Sn-Konzentration korreliert. Für zukünftige Materialentwicklungen erscheint daher eine Strategie vielversprechend, die auf dichte, homogene und zugleich defektarme Schichten abzielt. Im Falle von Nb_3Sn sollte der Fokus insbesondere auf der Kontrolle der Sn-Stöchiometrie sowie auf der Minimierung von Defekten und scharfkantigen Strukturen liegen, die zu lokaler Feldüberhöhung führen. Die Ergebnisse legen nahe, dass die Eigenschaften der Nb-Zwischenschicht auf Cu-Substraten hierbei eine entscheidende Rolle spielen, da sie maßgeblich die Morphologie und Homogenität der darüberliegenden Nb_3Sn-Schicht bestimmen. Für NbTiN-Dünnschichten zeigt sich, dass thermische Nachbehandlungen ein effektives Mittel zur Verbesserung der Schichteigenschaften darstellen. Die Reduktion von Eigenspannungen, das Kornwachstum sowie die Homogenisierung der Schicht führen zu einer signifikanten Verbesserung der Feldemissionseigenschaften. Zukünftige Arbeiten sollten daher die gezielte Kombination aus optimierten Abscheideparametern und angepassten Wärmebehandlungen untersuchen, um sowohl strukturelle als auch elektronische Eigenschaften weiter zu verbessern.

Insgesamt deutet sich an, dass nicht die Maximierung einzelner lokaler Einsatzfeldstärken, sondern vielmehr ein reproduzierbares und homogenes Emissionsverhalten über die gesamte Oberfläche entscheidend für die Anwendung in supraleitenden Cavities ist. Der zentrale Ansatzpunkt liegt somit in der gezielten Kontrolle der Mikrostruktur auf verschiedenen Längenskalen, insbesondere durch die Minimierung von Defekten, die Einstellung geeigneter Korngrößen sowie die Sicherstellung einer homogenen chemischen Zusammensetzung.

Literaturverzeichnis

[1] M. Altarelli, R. Brinkmann, M. Chergui, W. Decking, B. Dobson, S. Düsterer, G. Grübel, W. Graeff, H. Graafsma, J. Hajdu, et al. Xfel technical design report, desy 2006-097. *DESY, Hamburg, Germany*, 2006. doi: 10.3204/DESY_06-097.

[2] Lyndon Evans and Philip Bryant. Lhc machine. *Journal of Instrumentation*, 3(08): S08001, 2008. doi: 10.1088/1748-0221/3/08/S08001.

[3] C. Adolphsen. The international linear collider technical design report-volume 3. ii: Accelerator baseline design. Technical report, Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 2013.

[4] A. Facco. High intensity proton sources. In *Proceedings of the 11th Workshop on RF Superconductivity (SRF2003)*, page 008012, Lübeck/Travemünde, Germany, 2003. JACoW. URL `https://accelconf.web.cern.ch/srf2003/Papers/MA001.pdf`.

[5] H. Padamsee. 50 years of success for srf accelerators—a review. *Superconductor Science and Technology*, 30(5):053003, 2017. doi: 10.1088/1361-6668/aa6376.

[6] S. Posen and D. L. Hall. Nb3Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects. *Superconductor Science and Technology*, 30(3): 033004, 2017. doi: 10.1088/1361-6668/30/3/033004.

[7] Thomas Jefferson National Accelerator Facility. Niobium thin film deposition studies on copper surfaces for superconducting radio frequency cavity applications. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 15(06), 2012. doi: 10.1103/PhysRevSTAB.15.062002.

[8] D. Fonnesu, A. Baris, S. Calatroni, L. Lain Amador, S. Pfeiffer, G. Rosaz, M. Bonura, and C. Senatore. Reverse coating technique for the production of Nb thin films on copper for superconducting radio-frequency applications. *Superconductor Science and Technology*, 35(12):125003, 2022. doi: 10.1088/1361-6668/ac9c99.

[9] A.-M. Valente-Feliciano, M. Burton, G. Eremeev, R. Lukaszew, C. Reece, and J. Spradlin. Growth and characterization of multi-layer NbTiN films. In *Proceedings, 17th International Conference on RF Superconductivity (SRF2015), Whistler, Canada*, 2015. URL `https://inspirehep.net/files/2f465b49272fe89e35defe5e5acfa036`.

[10] A. Gurevich. Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating. *Applied Physics Letters*, 88(1):012511, 2006. doi: 10.1063/1.2162264.

[11] A. Gurevich. On the theoretical rf field limits of multilayer coating structures of superconducting resonator cavities. *arXiv*, 2013. doi: 10.48550/arXiv.1309.5626.

[12] A. Gurevich. Maximum screening fields of superconducting multilayer structures. *AIP Advances*, 5(1):017112, 2015. doi: 10.1063/1.4905711.

[13] P. Serbun, V. Porshyn, G. Müller, and D. Lützenkirchen-Hecht. Advanced field emission measurement techniques for research on modern cold cathode materials and their applications for transmission-type x-ray sources. *Review of Scientific Instruments*, 91 (8):083906, 2020. doi: 10.1063/5.0018225.

[14] J.P. Holzbauer, C. Contreras, Y. Pischalnikov, D. Sergatskov, and W. Schappert. Improved rf measurements of srf cavity quality factors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 913:7–14, 2019. doi: 10.1016/j.nima.2018.09.155.

[15] P. Dhakal, G. Ciovati, P. Kneisel, and G. R. Myneni. Enhancement in quality factor of srf niobium cavities by material diffusion. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 25(3):1–4, 2014. doi: 10.1109/TASC.2014.2359640.

[16] X. Ding, S. Boucher, and R. Technologies. A method for establishing q-factors of rf cavities. In *Proceeding of the 1st International Particle Accelerator Conference: Kyoto, Japan. JACoW*, 2010. URL `https://proceedings.jacow.org/IPAC10/papers/thpea051.pdf`.

[17] S. G. Tantawi, V. Dolgashev, G. Bowden, J. Lewandowski, C. D. Nantista, A. Canabal, T. Tajima, and I. E. Campisi. Superconducting materials testing with a high-q copper rf cavity. In *2007 IEEE Particle Accelerator Conference (PAC)*, pages 2370–2372, 2007. doi: 10.1109/PAC.2007.4441253.

[18] R. F. Parodi. Multipacting. *arXiv preprint arXiv:1112.2176*, 2011. doi: 10.48550/arXiv.1112.2176.

[19] J. Knoblock. Field emission and thermal breakdown in superconducting niobium cavities for accelerators. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 9(2):1016–1022, 1999. doi: 10.1109/77.783471.

[20] G. Ciovati, G. Myneni, F. Stevie, P. Maheshwari, and D. Griffis. High field q slope and the baking effect: Review of recent experimental results and new data on Nb heat treatments. *Physical Review Special Topics—Accelerators and Beams*, 13(2):022002, 2010. doi: 10.1103/PhysRevSTAB.13.022002.

[21] B. Bonin and R. W. Roth. Q degradation of niobium cavities due to hydrogen contamination. *Part. Accel.*, 40:59–83, 1992. doi: N.A. URL `https://cds.cern.ch/record/1055117`.

[22] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175–1204, 1957. doi: 10.1103/PhysRev.108.1175.

[23] W. Meissner and R. Ochsenfeld. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, 21(44):787–788, 1933. doi: 10.1007/BF01504252.

[24] Y. Slimani and E. Hannachi. *Superconducting Materials*. Springer, 2022. doi: 10.1007/978-981-19-1211-5.

[25] C. Antoine. *Materials and surface aspects in the development of SRF Niobium cavities.* EuCARD editorial series on accelerator science. 2012. URL `https://cds.cern.ch/record/1472363`.

[26] O. Hryhorenko. *Development and optimization of mechanical polishing process for superconducting accelerating cavities.* PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2019. PhD Thesis.

[27] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity.* Courier Corporation, 2004. doi: N.A. URL `https://www.semanticscholar.org/paper/Introduction-to-Superconductivity-Tinkham/a003dc3e597797eaeb8a22bf4244bfe2916d281e`.

[28] H. Padamsee. ILC Energy Upgrade Paths to 3 TeV. In *Proc. 20th Int. Conf. on RF Superconductivity (SRF'21)*, pages 549–555. JACoW Publishing, 2022. doi: 10.18429/JACoW-SRF2021-WEPFAV006.

[29] M. Peiniger and H. Piel. A superconducting Nb3Sn coated multicell accelerating cavity. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 32(5):3610–3612, 2007. doi: 10.1109/TNS.1985.4334443.

[30] A. Farhood, A. Arzumanov, M. Major, M. Arnold, N. Pietralla, and L. Alff. Co-sputtered Nb3Sn thin films for superconducting rf applications: Comparative growth study on Cu, SiO2 and Al2O3 substrates. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 36(5):1–7, 2026. doi: 10.1109/TASC.2026.3662680.

[31] M. C. Burton, M. R. Beebe, K. Yang, R. A. Lukaszew, A.-M. Valente-Feliciano, and C. Reece. Superconducting NbTiN thin films for superconducting radio frequency accelerator cavity applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 34(2):021518, 2016. doi: 10.1116/1.4941735.

[32] A. Yu. Mironov, D. M. Silevitch, S. V. Postolova, M. V. Burdastyh, T. Proslier, T. I. Baturina, T. F. Rosenbaum, and V. M. Vinokur. Supercapacitance and superinductance of tin and NbTiN films in the vicinity of superconductor-to-insulator transition. *Scientific Reports*, 11(1):16181, 2021. doi: 10.1038/s41598-021-95530-5.

[33] M. Sidorova, A. D. Semenov, H.-W. Hübers, S. Gyger, S. Steinhauer, X. Zhang, and A. Schilling. Magnetoconductance and photoresponse properties of disordered NbTiN films. *Physical Review B*, 104(18):184514, 2021. doi: 10.1103/PhysRevB.104.184514.

[34] I. González Díaz-Palacio, M. Wenskat, G. Deyu, W. Hillert, R. H. Blick, and R. Zierold. Thermal annealing of superconducting niobium titanium nitride thin films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 134(3):035301, 2023. doi: 10.1063/5.0155557.

[35] I. H. Senevirathne, J. R. Delayen, A. Gurevich, D. R. Beverstock, and A.-M. Valente-Feliciano. Field shielding of NbTiN based multilayer structure for accelerating cavities. pages 836–839, 2022. doi: 10.18429/JACoW-LINAC2022-THPOGE19.

[36] R. W. Wood. A new form of cathode discharge and the production of x-rays, together with some notes on diffraction. preliminary communication. *Phys. Rev. (Series I)*, 5: 1–10, 1897. doi: 10.1103/PhysRevSeriesI.5.1.

[37] W. Schottky. Über kalte und warme Elektronenentladungen. *Z. Physik*, 14:63–106, 1923. doi: 10.1007/BF01340034.

[38] F. Rother. Über den Austritt von Elektronen aus kalten Metallen. *Annalen der Physik*, 386(20):317–372, 1926. doi: 10.1002/andp.2093862002.

[39] R. A. Millikan and C. F. Eyring. Laws governing the pulling of electrons out of metals by intense electrical fields. *Phys. Rev.*, 27:51–67, 1926. doi: 10.1103/PhysRev.27.51.

[40] R. A. Millikan and C. C. Lauritsen. Relations of field-currents to thermionic-currents. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(1):45–49, 1928. doi: 10.1073/pnas.14.1.45.

[41] R. H. Fowler and L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proc. R. Soc. Lond.*, 119(1):173–181, 1928. doi: 10.1098/rspa.1928.0091.

[42] L. W. Nordheim and R. H. Fowler. The effect of the image force on the emission and reflexion of electrons by metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 121(788):626–639, 1928. doi: 10.1098/rspa.1928.0222.

[43] Shigehiko Yamamoto. Fundamental physics of vacuum electron sources. *Reports on Progress in Physics*, 69(1):181, 2005. doi: 10.1088/0034-4885/69/1/R04.

[44] E. L. Murphy and R. H. Good. Thermionic emission, field emission, and the transition region. *Phys. Rev.*, 102:1464–1473, 1956. doi: 10.1103/PhysRev.102.1464.

[45] R.G. Forbes. Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a schottky-nordheim barrier. *Applied Physics Letters*, 89(11):113122, 2006. doi: 10.1063/1.2354582.

[46] R. E. Burgess, H. Kroemer, and J. M. Houston. Corrected values of Fowler-Nordheim field emission functions $v(y)$ and $s(y)$. *Phys. Rev.*, 90:515–515, 1953. doi: 10.1103/PhysRev.90.515.

[47] A. Dangwal, G. Müller, F. Maurer, J. Brötz, and H. Fuess. Field emission properties of bare and gold-coated nickel nanowires grown in polymer ion-track membranes. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 25(2):586–589, 2007. doi: 10.1116/1.2709888.

[48] R. G. Forbes and J. Deane. Reformulation of the standard theory of fowler–nordheim tunnelling and cold field electron emission. *Proceedings of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 463:2907–2927, 2007. doi: 10.1098/rspa.2007.0030.

[49] T. Utsumi. Vacuum microelectronics: what's new and exciting. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 38(10):2276–2283, 1991. doi: 10.1109/16.88510.

[50] COMSOL AB. *COMSOL Multiphysics® v. 6.2*. Stockholm, Sweden, 2023. URL `https://www.comsol.com`.

[51] J. Halbritter. On contamination on electrode surfaces and electric field limitations. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-20(4):671–681, 1985. doi: 10.1109/TEI.1985.348884.

[52] I. V. Kumpanenko, A. V. Roshchin, N. A. Ivanova, V. V. Novikov, A. M. Skrylnikov, A. M. Podvalny, and A. A. Usin. Dynamic adsorption of nitrogen dioxide on zeolites. *Russ. J. Phys. Chem. B*, 11:154–166, 2017. doi: 10.1134/S1990793117010055.

[53] C. Nico, T. Monteiro, and M. P. F. Graça. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. *Progress in Materials Science*, 80:1–37, 2016. doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.02.001.

[54] M. S. Hunter and P. Fowle. Natural and thermally formed oxide films on aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(9):482, 1956. doi: 10.1149/1.2430389.

[55] J. Peng, B. Chen, Z. Wang, J. Guo, B. Wu, S. Hao, Q. Zhang, L. Gu, Q. Zhou, Z. Liu, S. Hong, S. You, A. Fu, Z. Shi, H. Xie, D. Cao, C.-J. Lin, G. Fu, L.-S. Zheng, Y. Jiang, and N. Zheng. Natural and thermally formed oxide films on aluminum. 586:390–394, 2020. doi: 10.1038/s41586-020-2783-x.

[56] M. Grundner and J. Halbritter. XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium. *Journal of Applied Physics*, 51(1):397–405, 1980. doi: 10.1063/1.327386.

[57] K. H. Bayliss and R. V. Latham. An analysis of field-induced hot-electron emission from metal-insulator microstructures on broad-area high-voltage electrodes. 403:285–311, 1986. doi: 10.1098/rspa.1986.0013.

[58] Latham, R. V. *High voltage vacuum insulation: basic concepts and technological practice*. Acad. Press, London [u.a.], 1995. doi: 10.1016/B978-0-12-437175-0.X5000-3.

[59] R. V. Latham. The origin of prebreakdown electron emission from vacuum-insulated high voltage electrodes. *Vacuum*, 32(3):137–140, 1982. doi: 10.1016/0042-207X(82)80043-2.

[60] C. S. Athwal, K. H. Bayliss, R. Calder, and R. V. Latham. Field-induced electron emission from artificially produced carbon sites on broad-area copper and niobium electrodes. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 13(5):226–229, 1985. doi: 10.1109/TPS.1985.4316410.

[61] N. S. Xu and R. V. Latham. Coherently scattered hot electrons emitted from mim graphite microstructures deposited on broad-area vacuum-insulated high-voltage electrodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 19(3):477, 1986. doi: 10.1088/0022-3727/19/3/017.

[62] N. S. Xu and R. V. Latham. The application of an energy-selective imaging technique to a study of field-induced hot electrons from broad-area high-voltage electrodes. *Surface Science*, 274(1):147–160, 1992. doi: 10.1016/0039-6028(92)90109-J.

[63] P. Sahoo. 1 - surface topography. In *Tribology for Engineers*, pages 1–32. Woodhead Publishing, 2011. doi: 10.1533/9780857091444.1.

[64] N.-E. Nam, S. H. Shin, J.-H. Lim, J. Shim, and J.-E. Kim. Effects of artificial tooth brushing and hydrothermal aging on the mechanical properties and color stability of dental 3d printed and cad/cam materials. *Materials*, 14:6207, 2021. doi: 10.3390/ma14206207.

[65] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, and H. H. Soliman. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1):133–145, 2002. doi: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2.

[66] W. Kapłonek, M. Sutowska, M. Ungureanu, and K. Çetinkaya. Optical profilometer with confocal chromatic sensor for high-accuracy 3d measurements of the uncirculated and circulated coins. *Journal of Mechanical and Energy Engineering*, 2:181–192, 2018. doi: 10.30464/jmee.2018.2.3.181.

[67] L.-C. Chen. *Confocal Microscopy for Surface Profilometry*, pages 1–34. Springer Singapore, 2019. doi: 10.1007/978-981-10-4912-5_3-1.

[68] E. Meyer. Atomic force microscopy. *Progress in Surface Science*, 41(1):3–49, 1992. doi: 10.1016/0079-6816(92)90009-7.

[69] Thorlabs, Inc. *EDU-AFM1, EDU-AFM1/M -Rasterkraftmikroskop:Handbuch*, 2025. URL `https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=10756`. Aufgerufen am 2025-06-18.

[70] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer Spektrum, 3., überarbeitete auflage edition, 2019. doi: 10.1007/978-3-8348-8232-5.

[71] Virtuelle Experimente. Gangunterschied bei Reflexion an Kristallschichten, 2025. URL `https://virtuelle-experimente.de/elektronenbeugung/einfuehrung/bragg-bedingung.php`.

[72] K. Venkateswarlu, A. Chandra Bose, and N. Rameshbabu. X-ray peak broadening studies of nanocrystalline hydroxyapatite by Williamson–Hall analysis. *Physica B: Condensed Matter*, 405(20):4256–4261, 2010. doi: 10.1016/j.physb.2010.07.020.

[73] T. Ungár. Microstructural parameters from x-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8):777–781, 2004. doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.05.007.

[74] D. Balzar. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. *Defect and microstructure analysis by diffraction*, pages 94–126, 1999. doi: 10.1093/oso/9780198501893.003.0007.

[75] B. K. Singh R. Rai, T. Triloki. X-ray diffraction line profile analysis of KBr thin films. *Appl. Phys. A*, 122:774, 2016. doi: 10.1007/s00339-016-0293-3.

[76] J.-M. Zhang, Y. Zhang, K.-W. Xu, and V. Ji. Young's modulus surface and Poisson's ratio curve for cubic metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68(4):503–510, 2007. doi: 10.1016/j.jpcs.2007.01.025.

[77] J. Rösler, M. Bäker, H. Harders, J. Rösler, M. Bäker, and H. Harders. Elasticity. *Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites*, pages 31–62, 2007. doi: 10.1007/978-3-540-73448-2.

[78] W. A. Rachinger. A correction for the α_1,α_2 doublet in the measurement of widths of x-ray diffraction lines. *Journal of Scientific Instruments*, 25(7):254, 1948. doi: 10.1088/0950-7671/25/7/125.

[79] T. H. De Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of x-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography*, 15(3):308–314, 1982. doi: 10.1107/S0021889882012035.

[80] J. I. Langford and A. J. C. Wilson. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, 11 (2):102–113, 1978. doi: 10.1107/S0021889878012844.

[81] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences*, 13(1):251–256, 2011. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.

[82] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole. Williamson–hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 6(1):6, 2012. doi: 10.1186/2251-7235-6-6.

[83] Q. Luo and S. Yang. Uncertainty of the x-ray diffraction (xrd) sin2 ψ technique in measuring residual stresses of physical vapor deposition (pvd) hard coatings. *Coatings*, 7(8):128, 2017. doi: 10.3390/coatings7080128.

[84] M. E. Fitzpatrick, A. T. Fry, P. Holdway, F. A. Kandil, J. Shackleton, and L. Suominen. Measurement good practice guide no. 52: Determination of residual stresses by x-ray diffraction - issue 2. Measurement good practice guide no. 52, National Physical Laboratory (NPL), 2005. URL `https://eprintspublications.npl.co.uk/2391/1/mgpg52.pdf`.

[85] A. Ul-Hamid. *A beginners' guide to scanning electron microscopy*, volume 1. Springer, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-98482-7.

[86] J. E. Whitten. Ultraviolet photoelectron spectroscopy: Practical aspects and best practices. *Applied Surface Science Advances*, 13:100384, 2023. doi: 10.1016/j.apsadv.2023.100384.

[87] H. Padamsee, J. Knobloch, and T. Hays. New results on rf and dc field emission. In *Proceedings of the 6th Workshop on RF Superconductivity (SRF89)*. Cornell University, 1989. doi: N.A.

[88] B. Seznec, P. Dessante, L. Caillault, J.-L. Babigeon, P. Teste, and T. Minea. Controlled electron emission and vacuum breakdown with nanosecond pulses. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(23):235502, 2016. doi: 10.1088/0022-3727/49/23/235502.

[89] Python Software Foundation. Python documentation. `https://docs.python.org/3/`, 2024.

[90] F. R. Schwirzke. Vacuum breakdown on metal surfaces. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 19(5):690–696, 1991. doi: 10.1109/27.108400.

[91] Adelchi Azzalini. A class of distributions which includes the normal ones. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B*, 47(1):43–52, 1985. doi: N.A.

[92] J. P. Ibe, Jr. Bey, P. P., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian, and R. J. Colton. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8(4): 3570–3575, 1990. doi: 10.1116/1.576509.

[93] C. M. Yen, L. E. Toth, Y. M. Shy, D. E. Anderson, and L. G. Rosner. Superconducting Hc-Jc and Tc measurements in the Nb–Ti–N, Nb–Hf–N, and Nb–V–N ternary systems. *Journal of Applied Physics*, 38(5):2268–2271, 1967. doi: 10.1063/1.1709868.

[94] Crystallography Open Database. Crystallographic data for NbHfN (cod id 1523122). `https://www.crystallography.net/cod/1523122.html`, 2025. Aufgerufen am 2025-06-18.

[95] W. Kraus and G. Nolze. *POWDER CELL* – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *Journal of Applied Crystallography*, 29(3):301–303, 1996. doi: 10.1107/S0021889895014920.

[96] K.-E. Elers, T. Blomberg, M. Peussa, B. Aitchison, S. Haukka, and S. Marcus. Film uniformity in atomic layer deposition. *Chemical Vapor Deposition*, 12(1):13–24, 2006. doi: 10.1002/cvde.200500024.

[97] M. Sundareswari and R. Mathrubutham. Ductility behaviour of cubic titanium niobium nitride ternary alloy: a first-principles study. *Indian Journal of Physics*, 90:149–154, 2015. doi: 10.1007/s12648-015-0736-2.

[98] H. Watanabe, N. Yamada, and M. Okaji. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 k to 1000 k. *International Journal of Thermophysics*, 25:221–236, 2004. doi: 10.1023/B:IJOT.0000022336.83719.43.

[99] R. Da-Hua and C. Xin-Lu. First-principles calculations on the elastic and thermodynamic properties of nbn. *Chinese Physics B*, 21(12):127103, 2012. doi: 10.1088/1674-1056/21/12/127103.

[100] W. D. Nix and B. M. Clemens. Crystallite coalescence: A mechanism for instrinsic tensile stresses in thin films. *Journal of Material Research*, 14:3467–3473, 1999. doi: 10.1557/JMR.1999.0468.

[101] E. Chason, J. W. Shin, S. J. Hearne, and L. B. Freund. Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure. *Journal of Applied Physics*, 111(8):083520, 2012. doi: 10.1063/1.4704683.

[102] M. Huff. Review paper: Residual stresses in deposited thin-film material layers for micro- and nano-systems manufacturing. *Micromachines*, 13(12):2084, 2022. doi: 10.3390/mi13122084.

[103] W. D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metall Trans*, 20:2217–2245, 1989. doi: 10.1007/BF02666659.

[104] Y. Fu, H. Du, S. Zhang, and Y. Gu. Stress and surface morphology of TiNiCu thin films: effect of annealing temperature. *Surface and Coatings Technology*, 198(1):389–394, 2005. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.107.

[105] R. A. G. Shaikh, S. A. More, G. G. Bisen, S. R. Jadkar, J. V. Sali, and S. S. Ghosh. Effect of thermal annealing and cooling rate on CBD grown CdS thin films. *J. Mater Sci:Mater Electron*, 30:20354–20359, 2019. doi: 10.1007/s10854-019-02238-4.

[106] D. Lützenkirchen-Hecht and R. Frahm. Reflection mode xafs investigations of reactively sputtered thin films. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001. doi: 10.1107/S0909049500019701.

[107] J. J. Rehr and R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72, 2000. doi: 10.1103/RevModPhys.72.621.

[108] D. Lützenkirchen-Hecht, R. Wagner, U. Haake, A. Watenphul, and R. Frahm. The materials science x-ray beamline bl8 at the delta storage ring. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2009. doi: 10.1107/S0909049509000508.

[109] Center for X-Ray Optics. X-ray interactions with matter: Optical constants and attenuation lengths. `https://henke.lbl.gov/optical_constants/`, 2024. Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA. Based on: B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables 54, 181–342 (1993).

[110] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at e = 50–30,000 ev, z = 1–92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2):181–342, 1993. doi: 10.1006/adnd.1993.1013.

[111] A. Gibaud, G. Vignaud, and S. Sinha. The correction of geometrical factors in the analysis of x-ray reflectivity. *Acta Crystallographica Section A*, 49:642–648, 1993. doi: 10.1107/S0108767392013126.

[112] P. Keil and D. Lützenkirchen-Hecht. Surface-sensitive reflection-mode EXAFS from layered sample systems: the influence of surface and interface roughness. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(4):443–454, 2009. doi: 10.1107/S0909049509015684.

[113] G. Catalan, B. Noheda, J. McAneney, L. J. Sinnamon, and J. M. Gregg. Strain gradients in epitaxial ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 72:020102, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.020102.

[114] D. Nečas and P. Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Central European Journal of Physics*, 10:181–188, 2012. doi: 10.2478/s11534-011-0096-2.

[115] E. Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschläger, and M. Henzler. Surface roughness and conductivity of thin Ag films. *Phys. Rev. B*, 49:4858–4865, 1994. doi: 10.1103/PhysRevB.49.4858.

[116] W.-J. Liu, Y.-H. Chang, C.-C. Chiang, Y.-T. Chen, P.-X. Lu, Y.-J. He, and S.-H. Lin. Studying the effects of annealing and surface roughness on both the magnetic property and surface energy of Co60Fe20Sm20 thin films on Si(100) substrate. *Coatings*, 13(10):1783, 2023. doi: 10.3390/coatings13101783.

[117] A. Z. Simões, A. H. M. González, M. A. Zaghete, J. A. Varela, and B. D. Stojanovic. Effects of annealing on the crystallization and roughness of PLZT thin films. *Thin Solid Films*, 384(1):132–137, 2001. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01782-X.

[118] C. V. Thompson. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, 42(Volume 42, 2012):399–434, 2012. doi: doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155048.

[119] T. Farrahi, M. E. Cyberey, M. B. Eller, and A. W. Lichtenberger. Effect of post deposition annealing on the structural and electrical properties of NbTiN thin films deposited by reactive bias target ion beam deposition technique. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 29(5):1–5, 2019. doi: 10.1109/TASC.2019.2910024.

[120] S. Olthof. The impact of uv photoelectron spectroscopy on the field of organic optoelectronics—a retrospective. *Advanced Optical Materials*, 9(14):2100227, 2021. doi: 10.1002/adom.202100227.

[121] H. K. Kim, A. S. Hyla, P. Winget, H. Li, C. M. Wyss, A. J. Jordan, F. A. Larrain, J. P. Sadighi, C. Fuentes-Hernandez, B. Kippelen, J.-L. Brédas, S. Barlow, and S. R. Marder. Reduction of the work function of gold by n-heterocyclic carbenes. *Chemistry of Materials*, 29(8):3403–3411, 2017. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04213.

[122] S. Sinha and M. Mukherjee. A study of adventitious contamination layers on technically important substrates by photoemission and nexafs spectroscopies. *Vacuum*, 148:48–53, 2018. doi: 10.1016/j.vacuum.2017.10.038.

[123] S. Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Springer Berlin, Heidelberg, 2012. doi: 10.1007/978-3-642-27381-0.

[124] R. Paiva, R. Nogueira, and Jose Luiz Alves. Calculations of the atomic and the electronic structures of 4d-transition-metal nitrides. *Brazilian Journal of Physics*, 36:470–473, 2006. doi: 10.1590/S0103-97332006000300064.

[125] N. Van Hoornick, H. De Witte, T. Witters, C. Zhao, T. Conard, H. Huotari, J. Swerts, T. Schram, J. W. Maes, S. De Gendt, and M. Heyns. Evaluation of atomic layer deposited NbN and NbSiN as metal gate materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5):G437, 2006. doi: 10.1149/1.2181430.

[126] L. P. B. Lima, H. F. W. Dekkers, J. G. Lisoni, J. A. Diniz, S. Van Elshocht, and S. De Gendt. Metal gate work function tuning by al incorporation in tin. *Journal of Applied Physics*, 115(7):074504, 2014. doi: 10.1063/1.4866323.

[127] D. Moffat, P. Barnes, T. Flynn, J. Graber, L. Hand, W. Hartung, T. Hayes, J. Kirchgessner, J. Knobloch, R. Noer, and H. Padamsee. Studies on the nature of field emission sites. *Part. Accel*, 40:85–126, 1992. doi: N.A. URL `https://proceedings.jacow.org/SRF91/papers/srf91d02.pdf`.

[128] G. R. Werner, J. C. Betzwieser, J. Knobloch, H. Padamsee, M. Qureshi, J. E. Shipman, and P. J. McKeown. Investigation of voltage breakdown caused by microparticles. In *PACS2001. Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference (Cat. No. 01CH37268)*, volume 2, pages 1071–1073. IEEE, 2001. URL `https://cds.cern.ch/record/555761/files/mpph127.pdf`.

[129] J. Graber, J. Kirchgessner, D. Moffat, J. Knobloch, H. Padamsee, and D. Rubin. Microscopic investigation of high gradient superconducting cavities after reduction of field

emission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 350(3):582–594, 1994. doi: 10.1016/0168-9002(94)91261-0.

[130] Y. Takahashi. Two hundred years of Lichtenberg figures. *Journal of Electrostatics*, 6 (1):1–13, 1979. doi: 10.1016/0304-3886(79)90020-2.

[131] D. M. Mattox. Thin-film adhesion and adhesive failure—a perspective. In *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings*. ASTM International, 1978. doi: 10.1520/STP38624S.

[132] V. L. Popov, R. Pohrt, and Q. Li. Strength of adhesive contacts: Influence of contact geometry and material gradients. *Friction*, 5(3):308–325, 2017. doi: 10.1007/s40544-017-0177-3.

[133] G. Blatter and F. Greuter. Electrical breakdown at semiconductor grain boundaries. *Physical Review B*, 34(12):8555, 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.8555.

[134] C. Arenas, R. Henriquez, L. Moraga, E. Muñoz, and R. C. Munoz. The effect of electron scattering from disordered grain boundaries on the resistivity of metallic nanostructures. *Applied Surface Science*, 329:184–196, 2015. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.045.

[135] K. Koski, J. Hölsä, J. Ernoult, and A. Rouzaud. The connection between sputter cleaning and adhesion of thin solid films. *Surface and Coatings Technology*, 80(1): 195–199, 1996. doi: 10.1016/0257-8972(95)02710-6.

[136] J. H. Huang, C. H. Ma, and H. Chen. Effect of ti interlayer on the residual stress and texture development of tin thin films. *Surface and Coatings Technology*, 200(20-21): 5937–5945, 2006. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.09.005.

[137] D. K. Kim. Effect of aln buffer thickness on stress relaxation in GaN layer on Si111. *Solid-state electronics*, 51(7):1005–1008, 2007. doi: 10.1016/j.sse.2007.05.007.

[138] B. Abdisatarov, G. V. Eremeev, H. E. Elsayed-Ali, D. Bafia, A. Netepenko, A. A. Murthy, Z. H. Sung, C. P. A. Carlos, S. Leith, G. Rosaz, A. Romanenko, S. Calatroni, and A. Gassellino. Optimizing superconducting Nb film cavities by mitigating medium-field q-slope through annealing. *Superconductor Science and Technology*, 2025. doi: 10.1088/1361-6668/ade635.

[139] J. Knobloch. The q disease in superconducting niobium rf cavities. *AIP Conference Proceedings*, 671(1):133–150, 2003. doi: 10.1063/1.1597364.

[140] Materials at low temperatures. Technical Report Monograph 177, National Bureau of Standards, 1983.

[141] F. Koechlin and B. Bonin. Parametrization of the niobium thermal conductivity in the superconducting state. *Superconductor Science and Technology*, 9(6):453, 1996. doi: 10.1088/0953-2048/9/6/003.

[142] L. Xiao, X.Y. Lu, W.W. Tan, D. Xie, Y. Yang, and L. Zhu. The Technical Study of Nb3Sn Film Deposition on Copper by HiPIMS. In *Proc. SRF'19*, number 19 in International Conference on RF Superconductivity, pages 846–847. JACoW Publishing, Geneva, Switzerland, 2019. ISBN 978-3-95450-211-0. doi: 10.18429/JACoW-SRF2019-THP008.

[143] J. Lee, S. Posen, Z. Mao, Y. Trenikhina, K. He, D. L. Hall, M. Liepe, and D. N. Seidman. Atomic-scale analyses of Nb3Sn on Nb prepared by vapor diffusion for superconducting radiofrequency cavity applications: a correlative study. *Superconductor Science and Technology*, 32(2):024001, 2018. doi: 10.1088/1361-6668/aaf268.

[144] U. Pudasaini, G.V. Eremeev, M.J. Kelley, C.E. Reece, and J. Tuggle. Insights into Formation of Nb3Sn Film During the Vapor Diffusion Process. In *Proc. of International Conference on RF Superconductivity (SRF'17), Lanzhou, China, July 17-21, 2017*, number 18 in International Conference on RF Superconductivity, pages 539–542. JACoW, 2018. doi: 10.18429/JACoW-SRF2017-TUPB067.

[145] M. Lu, J. Zhang, D. Luo, B. Zhang, Y. He, Q. Chu, A. Wu, S. Huang, and T. Tan. The impact of Cu/Sn precursor tin content on the properties and growth mechanism of Nb3Sn thin films via bronze methods. *Physica Scripta*, 100(8):085996, 2025. doi: 10.1088/1402-4896/adf893.

[146] M. Lu, D. Luo, Q. Chu, Z. Yang, C. Wang, S. Wu, and T. Tan. The optimization of the bronze-method Nb3Sn coatings on Cu substrates. *14th IPAC*, pages 3046–3048, 2023. doi: 10.18429/JACoW-IPAC2023-WEPA171.

[147] U. Pudasaini, G. V. Eremeev, C. E. Reece, J. Tuggle, and M. J. Kelley. Initial growth of tin on niobium for vapor diffusion coating of nb3sn. *Superconductor Science and Technology*, 32(4):045008, 2019. doi: 10.1088/1361-6668/aafa88.

[148] S. Franz, E. Barzi, D. Turrioni, L. Glionna, and M. Bestetti. Electrochemical synthesis of Nb3Sn coatings on Cu substrates. *Materials Letters*, 161:613–615, 2015. doi: 10.1016/j.matlet.2015.09.046.

[149] Materials data on Nb3Sn (mp-1326) by materials project. 2020. doi: 10.17188/1189484.

[150] G. R. Stewart. Superconductivity in the a15 structure. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:28–35, 2015. doi: 10.1016/j.physc.2015.02.013.

[151] M. K. Horton, P. Huck, R. X. Yang, J. M. Munro, S. Dwaraknath, A. M. Ganose, R. S. Kingsbury, M. Wen, J. X. Shen, T. S. Mathis, A. D. Kaplan, K. Berket, J. Riebesell, J. George, A. S. Rosen, E. W. C. Spotte-Smith, M. J. McDermott, O. A. Cohen, A. Dunn, M. C. Kuner, G.-M. Rignanese, G. Petretto, D. Waroquiers, S. M. Griffin, J. B. Neaton, D. C. Chrzan, M. Asta, G. Hautier, S. Cholia, G. Ceder, S. P. Ong, A. Jain, and K. A. Persson. Accelerated data-driven materials science with the materials project. *Nature Materials*, 24:1522–1532, 2025. doi: 10.1038/s41563-025-02272-0.

[152] L. Zhu, X. Lu, Z. Yang, W. Tan, Y. Yang, L. Xiao, and D. Xie. Study on preparation of Nb3Sn films by bronze route. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 601:1354113, 2022. doi: 10.1016/j.physc.2022.1354113.

[153] R. Flükiger, D. Uglietti, C. Senatore, and F. Buta. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb3Sn wires. *Cryogenics*, 48(7-8):293–307, 2008. doi: 10.1007/s12598-012-0537-0.

[154] M. J. R. Sandim, D. Tytko, A. Kostka, P. Choi, S. Awaji, K. Watanabe, and D. Raabe. Grain boundary segregation in a bronze-route Nb3Sn superconducting wire studied by atom probe tomography. *Superconductor Science and Technology*, 26(5):055008, 2013. doi: 10.1088/0953-2048/26/5/055008.

[155] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969. doi: 10.1107/S0021889869006558.

[156] M. N. Sayeed, U. Pudasaini, C. E. Reece, G. V. Eremeev, and H. E. Elsayed-Ali. Effect of substrate temperature on the growth of Nb3Sn film on Nb by multilayer sputtering. *Thin Solid Films*, 763:139569, 2022. doi: 10.1016/j.tsf.2022.139569.

[157] P. W. Stephens. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 32:281–289, 1999. doi: 10.1107/S0021889898006001.

[158] P. Scardi and M. Leoni. Fourier modelling of the anisotropic line broadening of x-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects. *Journal of Applied Crystallography*, 32:671–682, 1999. doi: 10.1107/S002188989900374X.

[159] S. A. Willson, A. V. Harbick, L. Shpani, V. Do, H. Lew-Kiedrowska, M. U. Liepe, M. K. Transtrum, and S. J. Sibener. Impact of submicron nb_3Sn stoichiometric surface defects on high-field superconducting radiofrequency cavity performance. *Phys. Rev. Res.*, 6:043133, 2024. doi: 10.1103/PhysRevResearch.6.043133.

[160] M. Gregorkiewitz and A. Boschetti. Lattice symmetry relaxation as a cause for anisotropic line broadening and peak shift in powder diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 80(6):439–445, 2024. doi: 10.1107/S2053273324008799.

[161] D. Fonnesu, D. Ford, E. Chyhyrynets, S. Keckert, J. Knobloch, O. Kugeler, M. Lazzari, G. Marconato, A. Salmaso, A. Zubtsovskii, and C. Pira. Recipe optimization and srf test of Cu-compatible Nb_3Sn films by DC magnetron sputtering from a stoichiometric target. *Scientific Reports*, 16:3539, 2026. doi: 10.1038/s41598-025-33547-w.

[162] G. Yang, B. Wang, K. Tawfiq, H. Wei, S. Zhou, and G. Chen. Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering*, 33(2):149–166, 2017. doi: 10.1080/02670844.2016.1198452.

[163] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochmann. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 6th edition, 1999. doi: N.A. URL `https://www.wiley-vch.de/de/fachgebiete/naturwissenschaften/advanced-inorganic-chemistry-978-0-471-19957-1`.

[164] V. Lowalekar and S. Raghavan. Etching of zirconium oxide, hafnium oxide, and hafnium silicates in dilute hydrofluoric acid solutions. *Journal of Materials Research*, 19:1149–1156, 2004. doi: 10.1557/JMR.2004.0149.

[165] J. P. Charlesworth, I. Macphail, and P. E. Madsen. Experimental work on the niobium-tin constitution diagram and related studies. *Journal of Materials Science*, 5(7):580–603, 1970. doi: 10.1007/BF00554367.

[166] J. A. Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 4(6):3059–3065, 1986. doi: 10.1116/1.573628.

[167] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, and P. Tailhades. Microstructure, porosity and roughness of rf sputtered oxide thin films: Characterization and modelization. *Applied Surface Science*, 254(18):5796–5802, 2008. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.149.

[168] I. Chang, S. Woo, M. H. Lee, J. H. Shim, Y. Piao, and S. W. Cha. Characterization of porous Pt films deposited via sputtering. *Applied Surface Science*, 282:463–466, 2013. doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.153.

[169] M. Grundner and J. Halbritter. On surface coatings and secondary yield of Nb3Sn and nb. *Journal of Applied Physics*, 51(10):5396–5405, 1980. doi: 10.1063/1.327457.

[170] A. Gallifa-Terricabras, J. S. Swieszek, D. Smakulska, B. Ruiz-Palenzuela, and M. Garlaschè. Forming limit diagram of annealed copper ofe thick sheets for optimized hydroforming of superconducting RF cavities. *Materials & Design*, 244:113191, 2024. doi: 10.1016/j.matdes.2024.113191.

[171] H.S. Kim, M.D. Sumption, M.A. Susner, H. Lim, and E.W. Collings. Bulge testing of copper and niobium tubes for hydroformed RF cavities. *Materials Science and Engineering: A*, 654:13–20, 2016. doi: 10.1016/j.msea.2015.12.033.

[172] F. Brockner, L. Kreinest, E. Willenborg, and D. Lützenkirchen-Hecht. Investigation of laser macro- and micro-polishing on fine-grained niobium material for superconducting radio frequency cavities. *Materials*, 18(21):5034, 2025. doi: 10.3390/ma18215034.

[173] X. Lu, W. Yin, H. Wang, J. Wen, J. Zhou, and J. Fan. Porosity and oxide layer dependence of thermal shock behavior of porous silicon nitride ceramics. *Journal of Materials Science & Technology*, 30(12):1217–1222, 2014. doi: 10.1016/j.jmst.2014.11.004.

[174] Y. Luo, H. Gu, M. Zhang, A. Huang, H. Li, C. Yu, T. Li, and P. Yan. Research on thermal shock resistance of porous refractory material by strain-life fatigue approach. *Ceramics International*, 46(10, Part A):14884–14893, 2020. doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.015.

[175] C. Xu, C. E. Reece, M. J. Kelley, and P. Takacs. Enhancement of effective linear RF surface resistance of superconducting surfaces by microscopic topography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 904:124–129, 2018. doi: 10.1016/j.nima.2018.05.004.

[176] C. Xu, C. E. Reece, and M. J. Kelley. Simulation of nonlinear superconducting RF losses derived from characteristic topography of etched and electropolished niobium surfaces. *Phys. Rev. Accel. Beams*, 19:033501, 2016. doi: 10.1103/PhysRevAccelBeams.19.033501.

[177] C. Becker, S. Posen, N. Groll, R. Cook, C. M. Schlepütz, D. L. Hall, M. Liepe, M. Pellin, J. Zasadzinski, and T. Proslier. Analysis of Nb3Sn surface layers for superconducting radio frequency cavity applications. *Applied Physics Letters*, 106(8):082602, 2015. doi: 10.1063/1.4913617.

[178] D. L. Hall, H. Conklin, T. Gruber, J. J. Kaufman, M. Liepe, J. T. Maniscalco, B. Yu, and Th. Proslier. Surface analysis and material property studies of Nb_3Sn on niobium for use in SRF cavities. In *Proceedings of the 17th International Conference on RF Superconductivity (SRF2015)*, pages 665–668. JACoW Publishing, 2015. doi: 10.18429/JACoW-SRF2015-TUPB045.

Anhang A

Das Feldemissionsrastermikroskop

Die Testspitze und ihre Herstellung

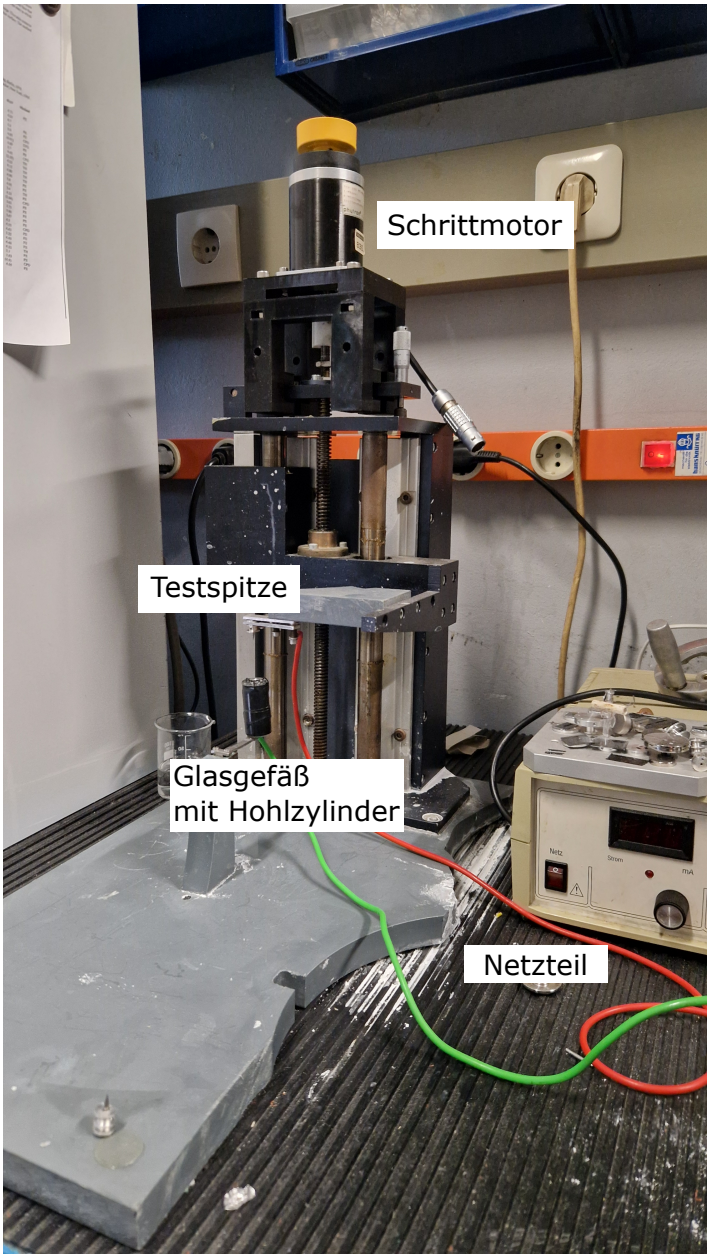

Abbildung A.1: *Aufbau zum elektrochemischen Ätzen von Wolframtestspitzen.*

NbTiN

Kristallstrukturanalyse mittels XRD

Ergebnisse der XRD Messungen aller NbTiN Proben

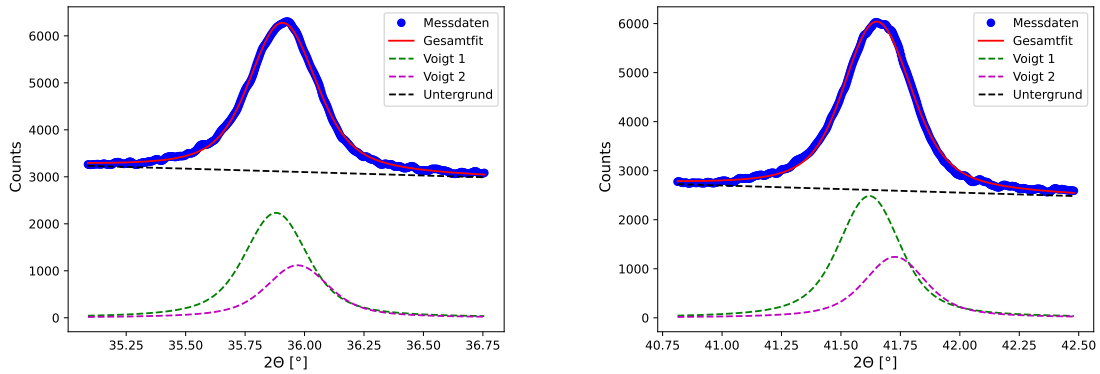

Abbildung A.2: *Fits der Probe $Unbehandelt_1$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

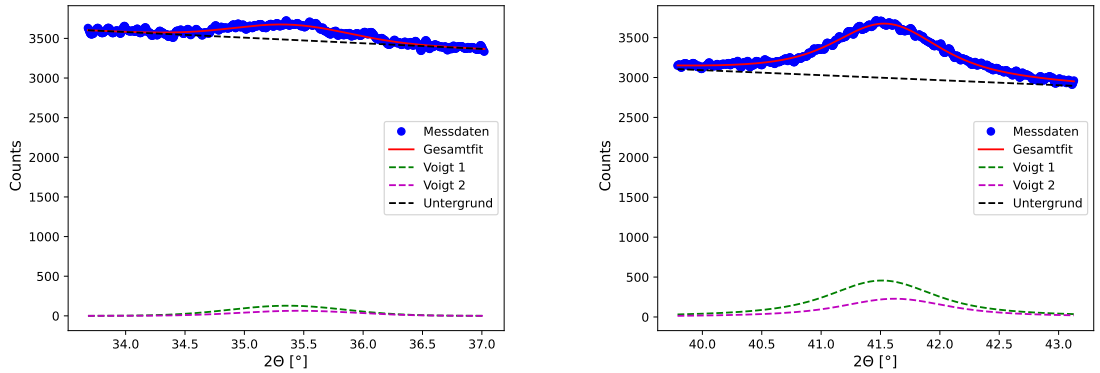

Abbildung A.3: *Fits der Probe $Unbehandelt_2$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

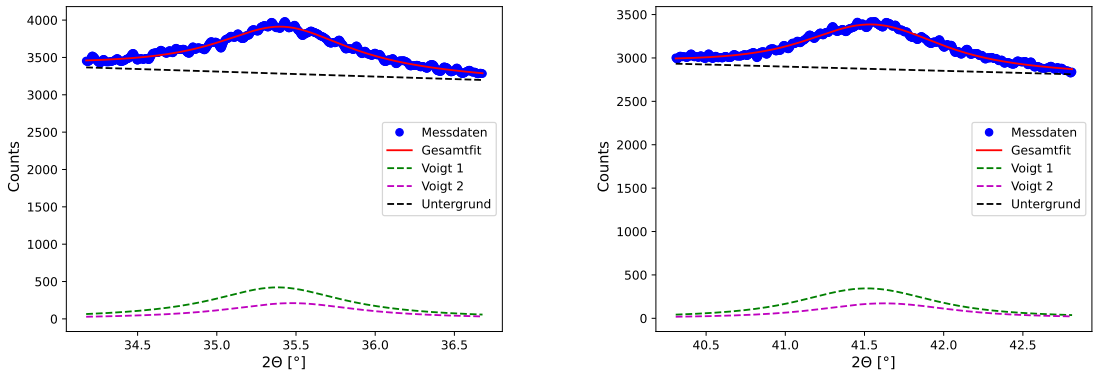

Abbildung A.4: *Fits der Probe $Unbehandelt_3$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

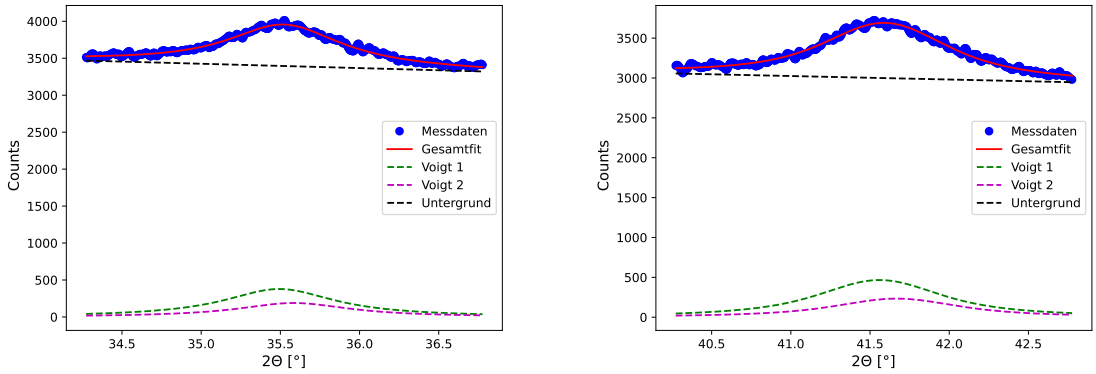

Abbildung A.5: *Fits der Probe $Unbehandelt_4$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

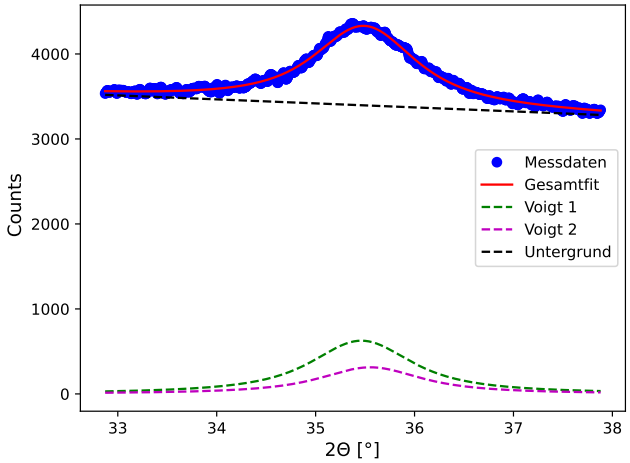

Abbildung A.6: *Fits der Probe $Unbehandelt_5$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

Tabelle A.1: *Fitparameter der (111)-Orientierung für die Proben $Unbehandelt_1$ bis $Unbehandelt_5$. Der Präfix v1_ steht für die $K_{\alpha 1}$-Komponente, v2_ steht für die $K_{\alpha 2}$-Komponente und lin_ für den linearen Anteil.*

(111)	$Unbehandelt_1$	$Unbehandelt_2$	$Unbehandelt_3$	$Unbehandelt_4$	$Unbehandelt_5$
v1_amplitude	936.1138 ± 8.8494	154.9482 ± 31.2781	681.9048 ± 37.9047	505.9689 ± 18.8614	1168.5534 ± 13.6686
v1_center	35.8796 ± 0.0004	35.3642 ± 0.0076	35.3829 ± 0.0031	35.4925 ± 0.0024	35.4623 ± 0.0016
v1_sigma	0.0851 ± 0.0024	0.4829 ± 0.0718	0.0000 ± 34.9047	0.0292 ± 0.0966	0.1681 ± 0.0154
v1_gamma	0.0895 ± 0.0031	0.0000 ± 0.0897	0.5144 ± 0.0371	0.4239 ± 0.0228	0.5492 ± 0.0122
v1_fwhm	0.3129 ± 0.0017	1.1372 ± 0.2661	1.0288 ± 0.0741	0.8538 ± 0.0122	1.2338 ± 0.0063
v1_height	2233.7248 ± 10.0149	128.0041 ± 67.0282	421.9681 ± 114.2301	378.1220 ± 5.3990	626.4025 ± 2.9402
v2_amplitude	468.0569 ± 4.4247	77.4741 ± 15.6391	340.9524 ± 18.9524	252.9845 ± 9.4307	584.2767 ± 6.8343
v2_center	35.9710 ± 0.0004	35.4557 ± 0.0076	35.4744 ± 0.0031	35.5839 ± 0.0024	35.5537 ± 0.0016
v2_sigma	0.0851 ± 0.0024	0.4829 ± 0.0718	0.0000 ± 34.9047	0.0292 ± 0.0966	0.1681 ± 0.0154
v2_gamma	0.0895 ± 0.0031	0.0000 ± 0.0897	0.5144 ± 0.0371	0.4239 ± 0.0228	0.5492 ± 0.0122
v2_fwhm	0.3129 ± 0.0017	1.1372 ± 0.2661	1.0288 ± 0.0741	0.8538 ± 0.0122	1.2338 ± 0.0063
v2_height	1116.8624 ± 5.0074	64.0021 ± 33.5141	210.9840 ± 57.1150	189.0610 ± 2.6995	313.2012 ± 1.4701
lin_slope	-146.2625 ± 4.2287	-70.8857 ± 1.1069	-67.3602 ± 2.0243	-58.6823 ± 1.5017	-47.1771 ± 0.5096
lin_intercept	8366.0979 ± 152.3776	5990.3087 ± 38.9628	5668.7843 ± 73.1882	5479.4798 ± 53.8007	5069.6982 ± 17.8793

Tabelle A.2: *Fitparameter der (200)-Orientierung für die Proben $Unbehandelt_1$ bis $Unbehandelt_5$. Der Präfix v1_ steht für die $K_{\alpha 1}$-Komponente, v2_ steht für die $K_{\alpha 2}$-Komponente und lin_ für den linearen Anteil.*

(200)	$Unbehandelt_1$	$Unbehandelt_2$	$Unbehandelt_3$	$Unbehandelt_4$	$Unbehandelt_5$
v1_amplitude	1017.5968 ± 11.5655	714.2711 ± 18.8391	505.6012 ± 31.9746	649.0086 ± 32.0576	–
v1_center	41.6196 ± 0.0005	41.5116 ± 0.0019	41.5151 ± 0.0028	41.5597 ± 0.0024	–
v1_sigma	0.0839 ± 0.0031	0.2062 ± 0.0180	0.1816 ± 0.0342	0.1607 ± 0.0283	–
v1_gamma	0.0869 ± 0.0037	0.4218 ± 0.0217	0.4033 ± 0.0434	0.3902 ± 0.0328	–
v1_fwhm	0.3064 ± 0.0022	1.0754 ± 0.0082	1.0003 ± 0.0173	0.9417 ± 0.0132	–
v1_height	2484.7237 ± 14.5185	456.8404 ± 4.1294	344.8152 ± 7.3973	466.2219 ± 7.9118	–
v2_amplitude	508.7984 ± 5.7828	357.1355 ± 9.4195	252.8006 ± 15.9873	324.5043 ± 16.0288	–
v2_center	41.7270 ± 0.0005	41.6191 ± 0.0019	41.6225 ± 0.0028	41.6672 ± 0.0024	–
v2_sigma	0.0839 ± 0.0031	0.2062 ± 0.0180	0.1816 ± 0.0342	0.1607 ± 0.0283	–
v2_gamma	0.0869 ± 0.0037	0.4218 ± 0.0217	0.4033 ± 0.0434	0.3902 ± 0.0328	–
v2_fwhm	0.3064 ± 0.0022	1.0754 ± 0.0082	1.0003 ± 0.0173	0.9417 ± 0.0132	–
v2_height	1242.3619 ± 7.2593	228.4202 ± 2.0647	172.4076 ± 3.6986	233.1109 ± 3.9559	–
lin_slope	-145.4694 ± 5.4060	-62.8624 ± 0.9014	-48.7527 ± 1.5480	-43.7884 ± 1.9024	–
lin_intercept	8662.4061 ± 225.1759	5606.6550 ± 36.7194	4899.0164 ± 65.4848	4819.9231 ± 77.1061	–

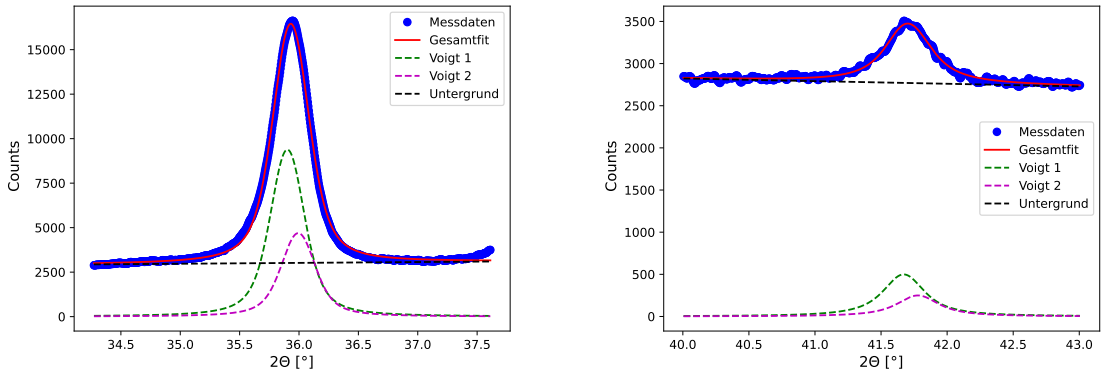

Abbildung A.7: *Fits der Probe $900C_1$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

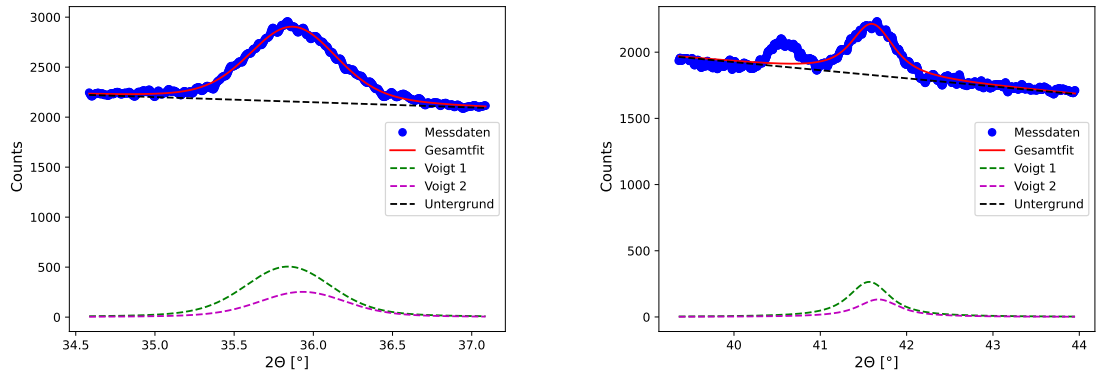

Abbildung A.8: *Fits der Probe $900C_2$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

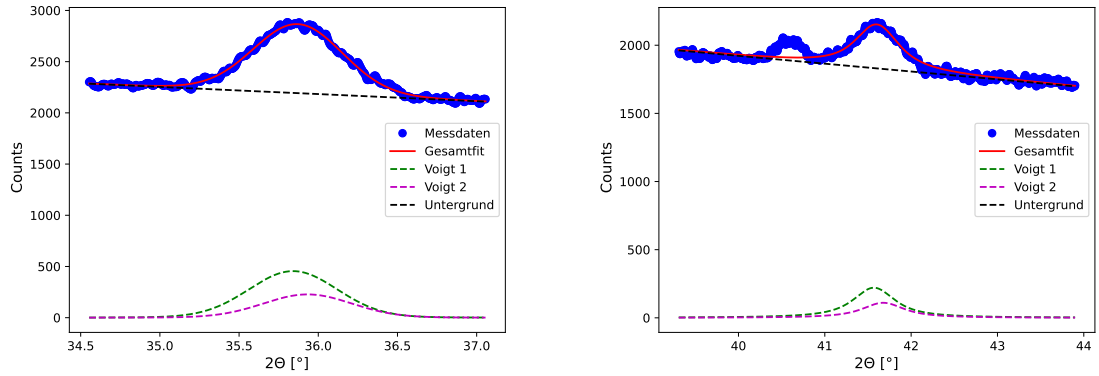

Abbildung A.9: *Fits der Probe $900C_3$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

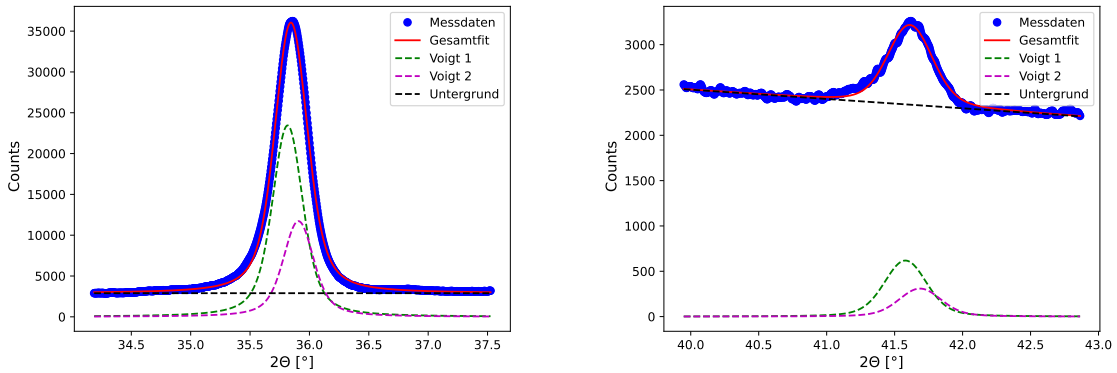

Abbildung A.10: *Fits der Probe $1000C_1$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

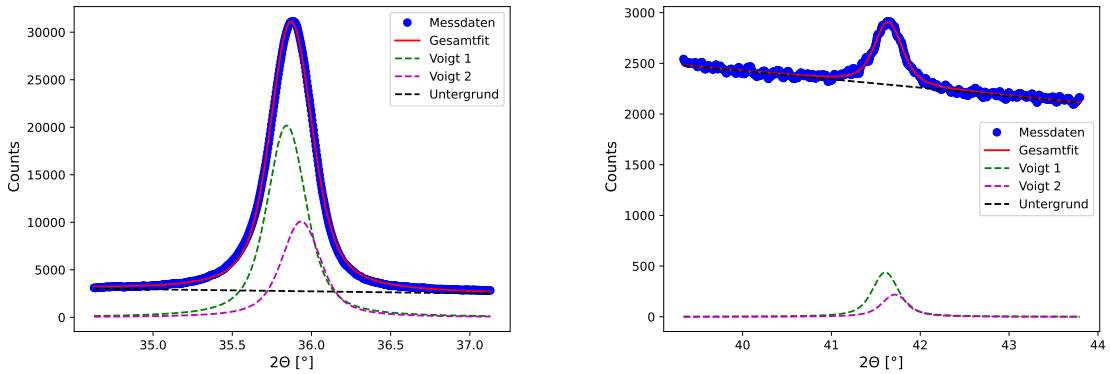

Abbildung A.11: *Fits der Probe $1000C_2$ für die (111) (links) und (200) Orientierung (rechts).*

Tabelle A.3: *Fitparameter der (111)-Orientierung für die Proben $900C_1$ bis $900C_3$, $1000C_1$ und $1000C_2$. Der Präfix v1_ steht für die $K_{\alpha 1}$-Komponente, v2_ steht für die $K_{\alpha 2}$-Komponente und lin_ für den linearen Anteil.*

(111)	$900C_1$	$900C_2$	$900C_3$	$1000C_1$	$1000C_2$
v1_amplitude	4231.8003 ± 23.3475	397.6620 ± 9.4083	325.8131 ± 8.8522	9593.6002 ± 94.6021	7922.6349 ± 30.5837
v1_center	35.9022 ± 0.0006	35.8406 ± 0.0012	35.8410 ± 0.0012	35.8194 ± 0.0004	35.8434 ± 0.0004
v1_sigma	0.1007 ± 0.0020	0.2285 ± 0.0073	0.2724 ± 0.0073	0.0814 ± 0.0024	0.0793 ± 0.0014
v1_gamma	0.0881 ± 0.0023	0.1001 ± 0.0136	0.0167 ± 0.0158	0.0864 ± 0.0030	0.0842 ± 0.0014
v1_fwhm	0.3450 ± 0.0020	0.6530 ± 0.0036	0.6594 ± 0.0034	0.3002 ± 0.0017	0.2927 ± 0.0015
v1_height	9384.9647 ± 43.8311	505.5073 ± 3.6983	454.7182 ± 3.5043	23830.7272 ± 126.2174	20182.9513 ± 77.4420
v2_amplitude	2115.9002 ± 11.6737	198.8310 ± 4.7042	162.9066 ± 4.4261	4796.8001 ± 47.3011	3961.3175 ± 15.2919
v2_center	35.9936 ± 0.0006	35.9320 ± 0.0012	35.9324 ± 0.0012	35.9108 ± 0.0004	35.9348 ± 0.0004
v2_sigma	0.1007 ± 0.0020	0.2285 ± 0.0073	0.2724 ± 0.0073	0.0814 ± 0.0024	0.0793 ± 0.0014
v2_gamma	0.0881 ± 0.0023	0.1001 ± 0.0136	0.0167 ± 0.0158	0.0864 ± 0.0030	0.0842 ± 0.0014
v2_fwhm	0.3450 ± 0.0020	0.6530 ± 0.0036	0.6594 ± 0.0034	0.3002 ± 0.0017	0.2927 ± 0.0015
v2_height	4692.4824 ± 21.9155	252.7537 ± 1.8492	227.3591 ± 1.7521	11915.3636 ± 63.1087	10091.4756 ± 38.7210
lin_slope	48.1113 ± 5.5340	-51.7477 ± 1.2605	-69.8595 ± 1.2123	-911.4648 ± 43.2707	-209.4052 ± 9.6978
lin_intercept	1287.7568 ± 198.9117	4011.7893 ± 44.9883	4698.4975 ± 42.8393	35344.8990 ± 1559.0850	10272.2912 ± 348.8943

Tabelle A.4: *Fitparameter der (200)-Orientierung für die Proben $900C_1$ bis $900C_3$, $1000C_1$ und $1000C_2$. Der Präfix v1_ steht für die $K_{\alpha 1}$-Komponente, v2_ steht für die $K_{\alpha 2}$-Komponente und lin_ für den linearen Anteil.*

(200)	$900C_1$	$900C_2$	$900C_3$	$1000C_1$	$1000C_2$
v1_amplitude	284.9896 ± 4.1703	159.9979 ± 11.6550	177.3671 ± 11.0118	309.0481 ± 9.4971	206.6355 ± 2.6396
v1_center	41.6711 ± 0.0011	41.5820 ± 0.0050	41.5825 ± 0.0049	41.5827 ± 0.0012	41.6065 ± 0.0011
v1_sigma	0.0554 ± 0.0093	0.1883 ± 0.0239	0.1242 ± 0.0314	0.1016 ± 0.0079	0.0917 ± 0.0052
v1_gamma	0.1661 ± 0.0062	0.0844 ± 0.0395	0.2101 ± 0.0344	0.0985 ± 0.0108	0.1045 ± 0.0055
v1_fwhm	0.3798 ± 0.0053	0.5406 ± 0.0154	0.5764 ± 0.0182	0.3615 ± 0.0046	0.3485 ± 0.0046
v1_height	499.1454 ± 4.6696	245.0962 ± 6.5840	216.1724 ± 5.6656	645.2296 ± 7.8085	437.9495 ± 3.7658
v2_amplitude	142.4948 ± 2.0851	79.9990 ± 5.8275	88.6835 ± 5.5059	154.5240 ± 4.7486	103.3178 ± 1.3198
v2_center	41.7786 ± 0.0011	41.6895 ± 0.0050	41.6900 ± 0.0049	41.6901 ± 0.0012	41.7140 ± 0.0011
v2_sigma	0.0554 ± 0.0093	0.1883 ± 0.0239	0.1242 ± 0.0314	0.1016 ± 0.0079	0.0917 ± 0.0052
v2_gamma	0.1661 ± 0.0062	0.0844 ± 0.0395	0.2101 ± 0.0344	0.0985 ± 0.0108	0.1045 ± 0.0055
v2_fwhm	0.3798 ± 0.0053	0.5406 ± 0.0154	0.5764 ± 0.0182	0.3615 ± 0.0046	0.3485 ± 0.0046
v2_height	249.5727 ± 2.3348	122.5481 ± 3.2920	108.0862 ± 2.8328	322.6148 ± 3.9043	218.9747 ± 1.8829
lin_slope	-31.3103 ± 1.0543	-81.3819 ± 2.1926	-73.5065 ± 1.7119	-133.2255 ± 3.6035	-82.4439 ± 0.5237
lin_intercept	4075.4847 ± 43.3380	5240.7576 ± 90.1048	4893.8523 ± 70.0014	7857.9873 ± 150.1611	5722.8141 ± 21.8025

Spannungsmessung nach der $\sin^2(\Psi)$-Methode

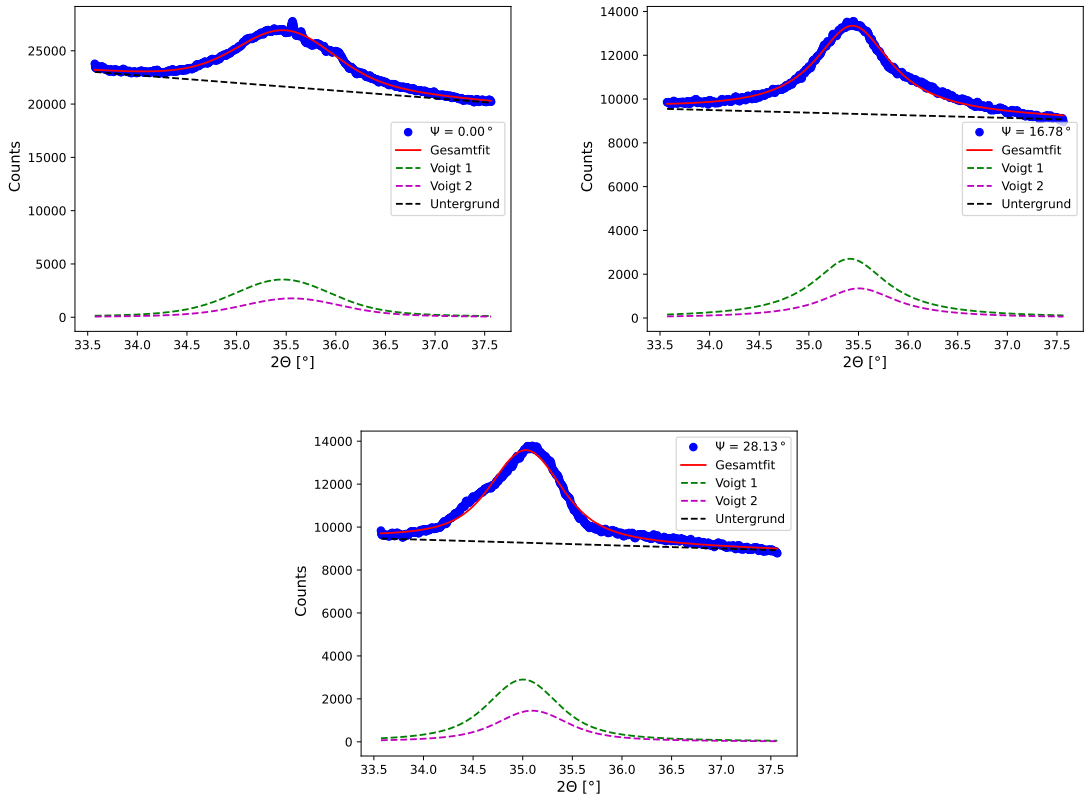

Abbildung A.12: *Auswahl von Fit der Probe $Unbehandelt_5$ für die Kippwinkel 0 °, 16.78 ° und 28.13 °.*

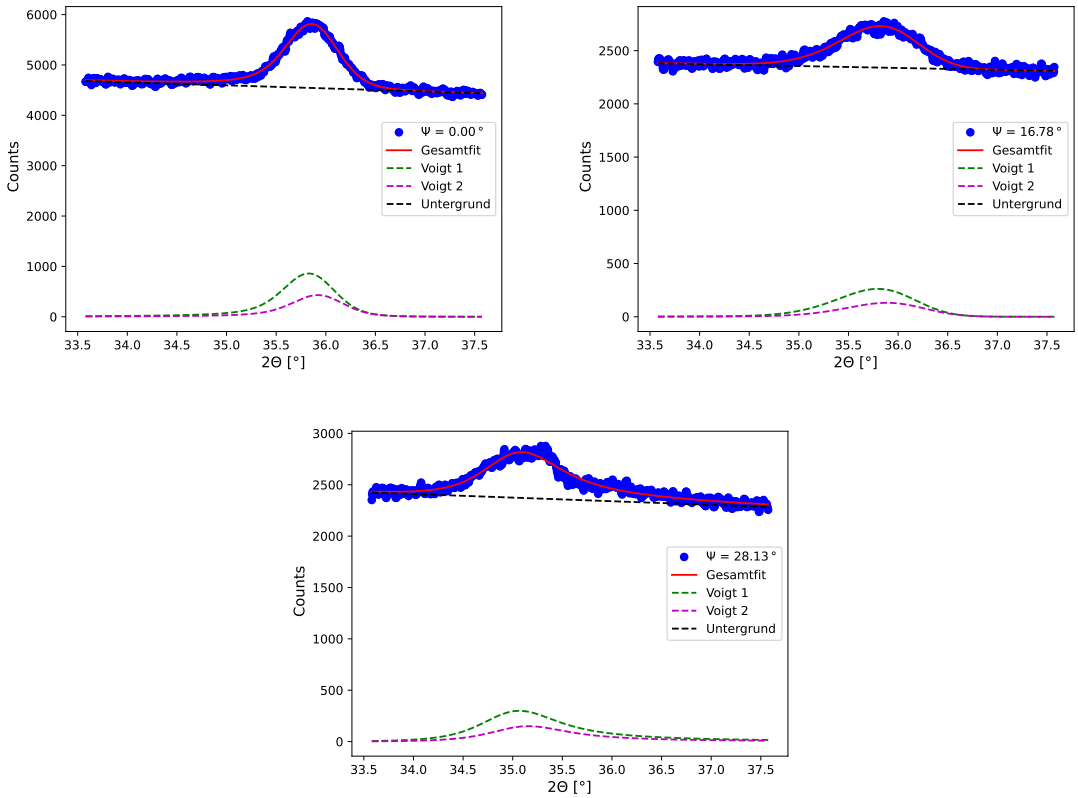

Abbildung A.13: *Auswahl von Fit der Probe* $900C_2$ *für die Kippwinkel 0 °, 16.78 ° und 28.13 °.*

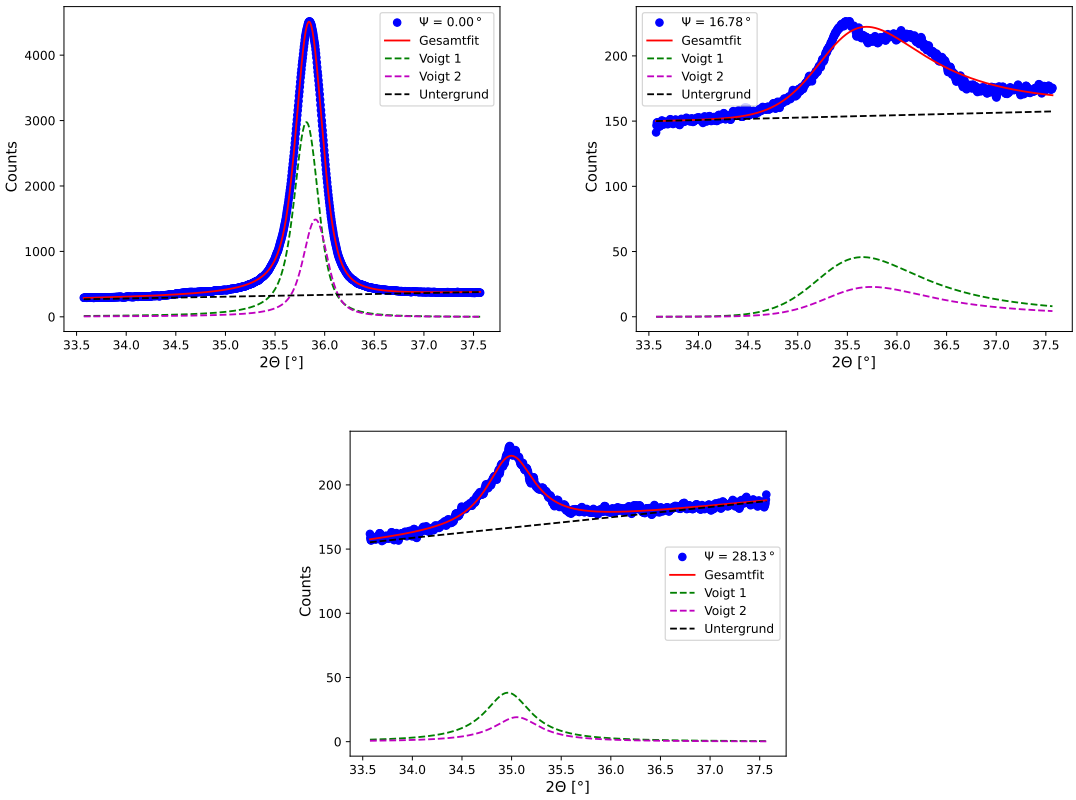

Abbildung A.14: *Auswahl von Fit der Probe* $1000CC_2$ *für die Kippwinkel 0 °, 16.78 ° und 28.13 °.*

Tabelle A.5: *Fitparameter der Probe* $Unbehandelt_5$ *einiger ausgewählter Fits der Diffraktogramme für die* $\sin^2(\Psi)$*-Methode.*

Ψ [°]	0.00	16.78	28.13
v1_amplitude	5385.7429 ± 133.7322	3898.6798 ± 33.6445	3498.6114 ± 84.2321
v1_center	35.4647 ± 0.0019	35.4126 ± 0.0017	35.0039 ± 0.0023
v1_sigma	0.3825 ± 0.0133	0.0000 ± 672.6138	0.1954 ± 0.0143
v1_gamma	0.2552 ± 0.0244	0.4588 ± 0.0051	0.2991 ± 0.0179
v1_fwhm	1.2043 ± 0.0063	0.9176 ± 0.1581	0.8577 ± 0.0079
v1_height	3541.5571 ± 26.5596	2704.8663 ± 627.3378	2900.4260 ± 26.3494
v2_amplitude	2692.8714 ± 66.8661	1949.3399 ± 16.8223	1749.3057 ± 42.1161
v2_center	35.5561 ± 0.0019	35.5040 ± 0.0017	35.0954 ± 0.0023
v2_sigma	0.3825 ± 0.0133	0.0000 ± 672.6138	0.1954 ± 0.0143
v2_gamma	0.2552 ± 0.0244	0.4588 ± 0.0051	0.2991 ± 0.0179
v2_fwhm	1.2043 ± 0.0063	0.9176 ± 0.1581	0.8577 ± 0.0079
v2_height	1770.7786 ± 13.2798	1352.4331 ± 313.6689	1450.2130 ± 13.1747
lin_slope	-720.8354 ± 5.1049	-119.9311 ± 3.6673	-137.2336 ± 7.3980
lin_intercept	47212.5293 ± 189.8990	13575.1751 ± 132.4327	14077.4305 ± 278.3534

Tabelle A.6: *Fitparameter der Probe $900C_2$ einiger ausgewählter Fits der Diffraktogramme für die $\sin^2(\Psi)$-Methode.*

Ψ [°]	0.00	16.78	28.13
v1_amplitude	686.7618 ± 9.9631	282.8852 ± 11.9946	497.8603 ± 20.9879
v1_center	35.8162 ± 0.0014	35.7622 ± 0.0034	35.0982 ± 0.0046
v1_sigma	0.1995 ± 0.0062	0.3639 ± 0.0182	0.0000 ± 107.5536
v1_gamma	0.1333 ± 0.0093	0.0763 ± 0.0362	0.4959 ± 0.0328
v1_fwhm	0.6284 ± 0.0043	0.9415 ± 0.0094	0.9918 ± 0.0657
v1_height	865.3044 ± 5.1518	264.3496 ± 3.3650	319.5757 ± 12.9161
v2_amplitude	343.3809 ± 4.9815	141.4426 ± 5.9973	248.9302 ± 10.4939
v2_center	35.9077 ± 0.0014	35.8536 ± 0.0034	35.1896 ± 0.0046
v2_sigma	0.1995 ± 0.0062	0.3639 ± 0.0182	0.0000 ± 107.5536
v2_gamma	0.1333 ± 0.0093	0.0763 ± 0.0362	0.4959 ± 0.0328
v2_fwhm	0.6284 ± 0.0043	0.9415 ± 0.0094	0.9918 ± 0.0657
v2_height	432.6522 ± 2.5759	132.1748 ± 1.6825	159.7878 ± 6.4580
lin_slope	-76.5559 ± 1.2759	-22.1743 ± 0.8636	-16.5154 ± 1.4364
lin_intercept	7280.0976 ± 44.6240	3130.5869 ± 29.7560	2925.6303 ± 54.3131

Tabelle A.7: *Fitparameter der Probe $1000C_2$ einiger ausgewählter Fits der Diffraktogramme für die $\sin^2(\Psi)$-Methode.*

Ψ [°]	0.00	16.78	28.13
v1_amplitude	1181.2863 ± 1.5582	70.8017 ± 3.5882	34.3143 ± 0.5589
v1_center	35.8247 ± 0.0003	35.9064 ± 0.0034	34.9628 ± 0.0031
v1_sigma	0.0752 ± 0.0006	0.5298 ± 0.0211	0.0001 ± 18.3519
v1_gamma	0.0900 ± 0.0005	0.0000 ± 0.0508	0.2863 ± 0.0088
v1_fwhm	–	1.2476 ± 0.0384	–
v1_height	–	53.3138 ± 4.7497	–
v1_skew	-0.0621 ± 0.0013	–	-0.0000 ± 0.2885
v2_amplitude	590.6432 ± 0.7791	35.4008 ± 1.7941	17.1572 ± 0.2795
v2_center	35.9162 ± 0.0003	35.9979 ± 0.0034	35.0542 ± 0.0031
v2_sigma	0.0752 ± 0.0006	0.5298 ± 0.0211	0.0001 ± 18.3519
v2_gamma	0.0900 ± 0.0005	0.0000 ± 0.0508	0.2863 ± 0.0088
v2_fwhm	–	1.2476 ± 0.0384	–
v2_height	–	26.6569 ± 2.3749	–
v2_skew	-0.0621 ± 0.0013	–	-0.0000 ± 0.2885
lin_slope	27.5654 ± 0.3188	6.7257 ± 0.1791	8.0153 ± 0.1134
lin_intercept	–	-71.2365 ± 5.8256	-113.7778 ± 4.1118

Tabelle A.8: *Fitparameter der* $\sin^2(\Psi)$*-Methode für die Proben* $Unbehandelt_5$, $900C_2$ *und* $1000C_2$.

	$Unbehandelt_5$		$900C_2$		$1000C_2$	
	$\Psi > 0$	$\Psi < 0$	$\Psi > 0$	$\Psi < 0$	$\Psi > 0$	$\Psi < 0$
m	0.153 ± 0.013	0.148 ± 0.007	0.224 ± 0.005	0.229 ± 0.009	0.305 ± 0.013	0.233 ± 0.009
b_y	2.524 ± 0.002$	2.526 ± 0.001$	2.499 ± 0.001$	2.498 ± 0.001$	2.496 ± 0.001$	2.496 ± 0.001$
A_o	-0.007± 0.001$	-0.007 ± 0.001$	0.009 ± 0.001$	0.010 ± 0.001$	-0.017 ± 0.001$	0.018 ± 0.001$
k	15.908 ± 1.200	14.948 ± 0.629	14.200 ± 0.634	15.006 ± 0.707	18.248 ± 0.530	19.585 ± 0.335
ϕ	-2.284 ± 0.437	-0.700 ± 0.133	0.703 ± 0.126	2.427 ± 0.161	-2.584 ± 0.104	2.672 ± 0.075

Untersuchung der Oberflächentopographie

Messungen mit dem OP

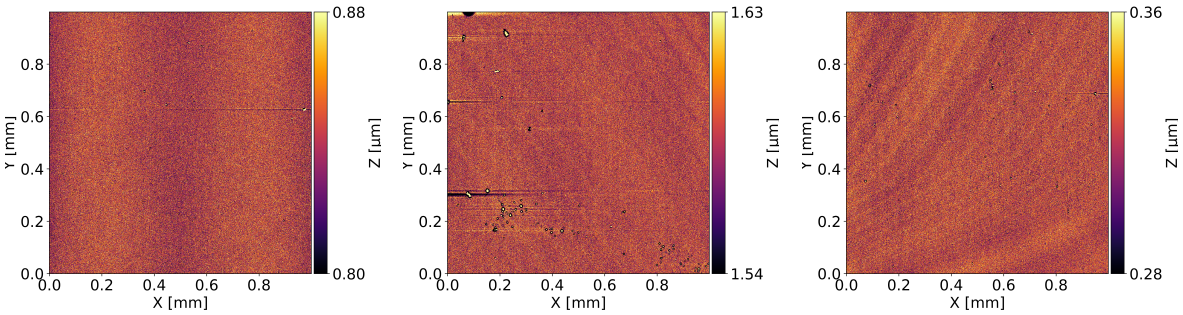

Abbildung A.15: *Oberflächentopographie mittels OP der Proben* $Unbehandelt_5$ *(links),* $900C_2$ *(mitte) und* $1000C_2$ *(rechts).*

Messungen mit dem AFM

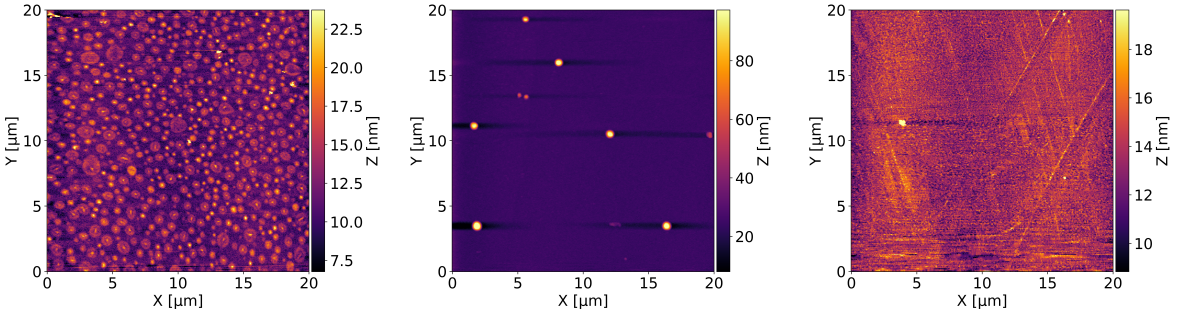

Abbildung A.16: *Oberflächentopographie mittels AFM der Proben* $Unbehandelt_1$ *(links),* $Unbehandelt_2$ *(mitte) und* $Unbehandelt_4$ *(rechts).*

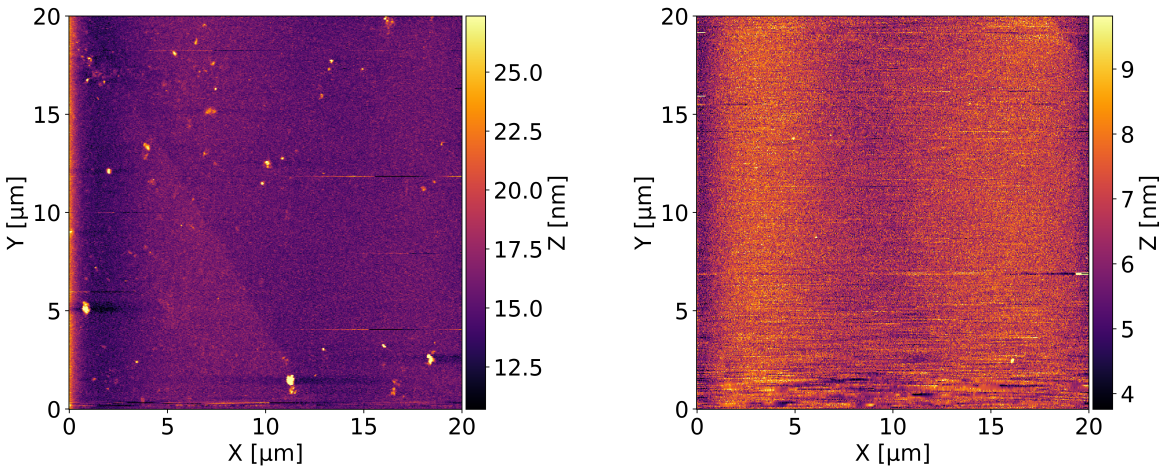

Abbildung A.17: *Oberflächentopographie mittels AFM der Proben $Unbehandelt_5$ (links) und $900C_3$ (rechts).*

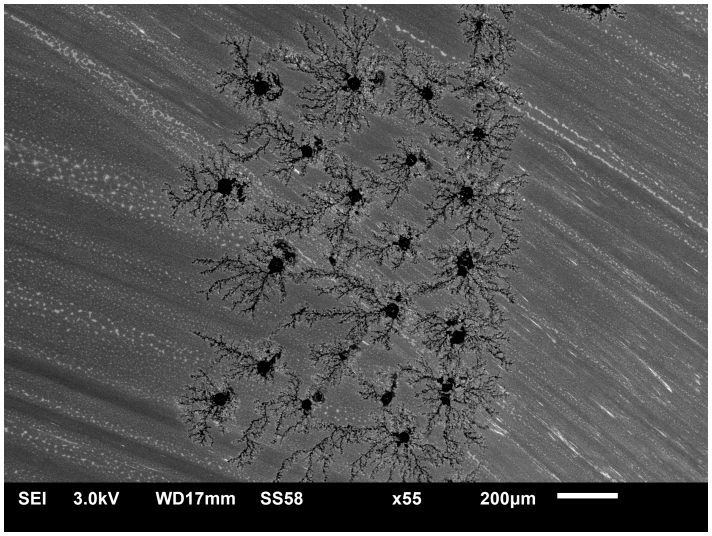

Abbildung A.18: *SEM-Aufnahme der Probe $Unbehandelt_3$ nach einer Messung im FESM. Die Ethanolrückstände lassen sich gut auf der Oberfläche als helle Schlieren erkennen.*

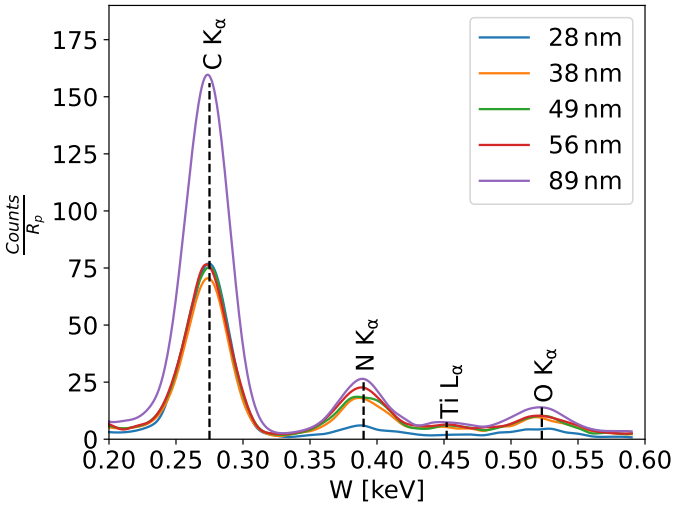

Abbildung A.19: *Auf die Eindringtiefe R_p normierte EDX-Tiefenprofilierung der Probe $Unbehandelt_1$.*

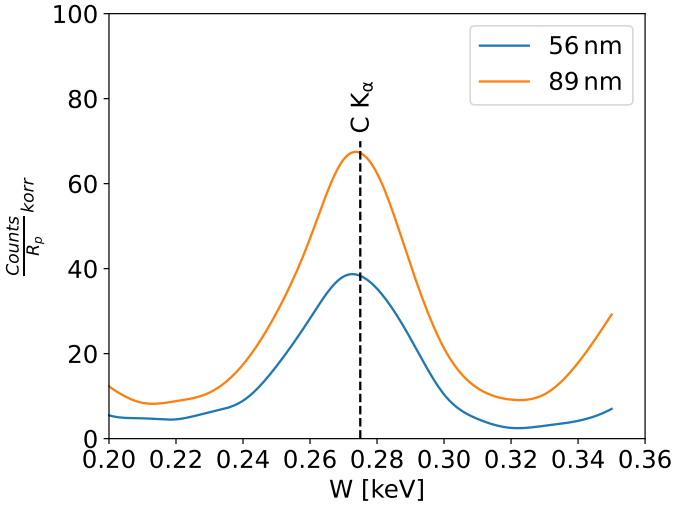

Abbildung A.20: *Auf die Eindringtiefe R_p normierte EDX-Tiefenprofilierung der Probe $Unbehandelt_5$ unter Berücksichtigung der Selbstabsorption. Die dargestellte Kurve basiert auf einer Spline-Interpolation.*

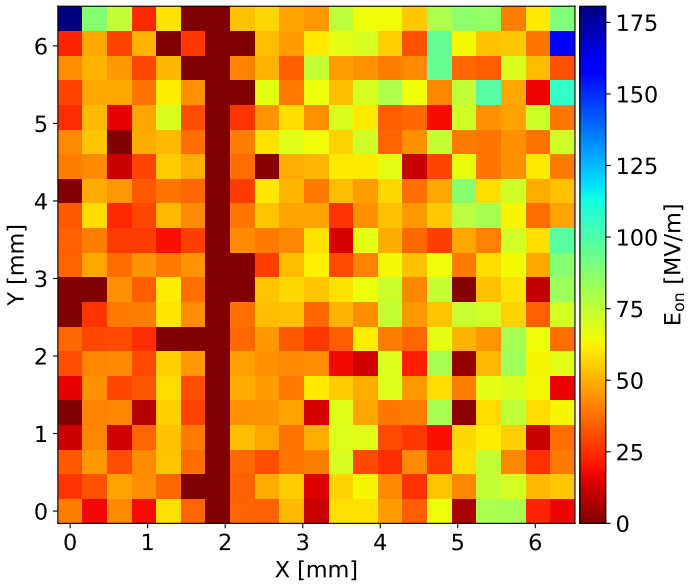

Abbildung A.21: *Korrigierte CCMap der Probe $Unbehandelt_5$. Der Schwellwert E_S wird auf 25 $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ gesetzt.*

Tabelle A.9: *Fitparameter des Skew-Normal-Fits der verschiedenen CCMaps aller Proben.*

Probe	amplitude	loc	scale	alpha	$\langle E_{on} \rangle$	s_{on}
$Unbehandelt_1$	3595.749 ± 100.231	133.878 ± 10.256	40.638 ± 2.573	0.000 ± 0.000	133.873 ± 8.77	40.638 ± 3.88
$Unbehandelt_3$	39397.957 ± 7858395.340	54.011 ± 928.187	238.114 ± 49634.186	-5.019 ± 1106.181	-132.315 ± 38881.616	148.261 ± 31154.905
$Unbehandelt_5$	2427.328 ± 99.451	31.002 ± 1.635	25.061 ± 2.202	2.159 ± 0.583	49.146 ± 2.442	17.287 ± 2.367
$900C_1$	3511.451 ± 129.008	139.046 ± 1.687	74.745 ± 3.732	5.596 ± 1.202	197.754 ± 3.405	46.262 ± 2.513
$900C_2$	8833.616 ± 690.905	108.501 ± 3.847	96.470 ± 11.136	11.978 ± 11.702	185.206 ± 9.668	58.505 ± 6.889
$1000C_1$	12998.063 ± 346.816	165.341 ± 1.259	87.690 ± 2.981	12.498 ± 1.939	235.085 ± 2.686	53.154 ± 1.816
$1000C_2$	9760.038 ± 503.987	119.922 ± 14.106	88.582 ± 14.531	1.481 ± 0.745	178.493 ± 19.406	66.454 ± 19.594

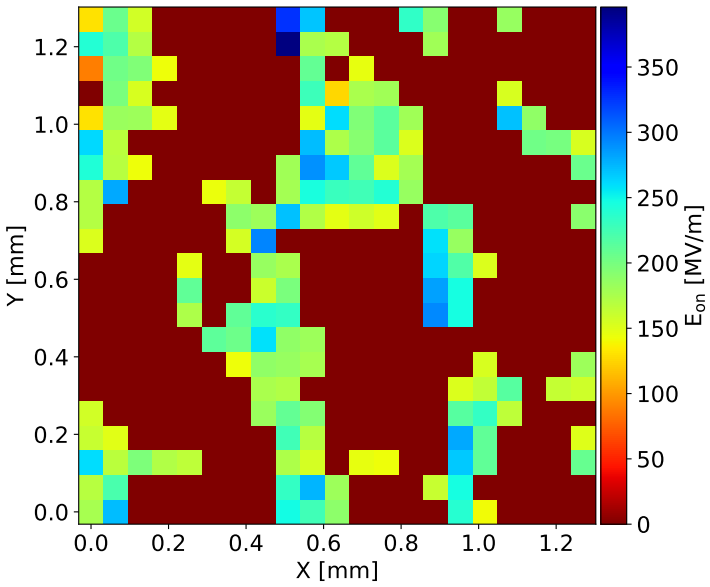

Abbildung A.22: *Korrigierte CCMap der Probe* $900C_1$*. Der Schwellwert* E_S *wird auf 140* $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ *gesetzt.*

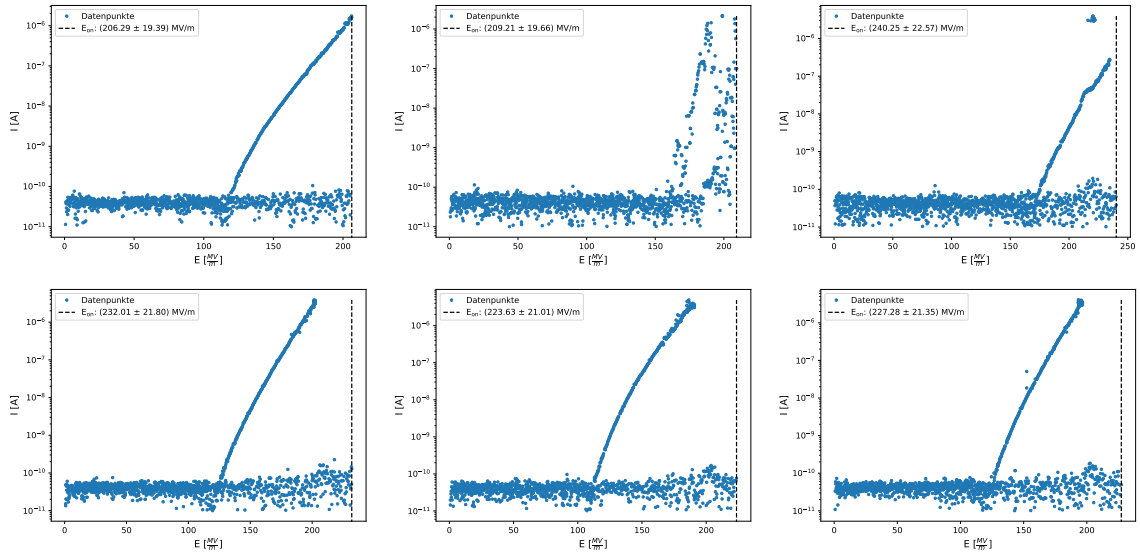

Abbildung A.23: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe* $900C_2$*.*

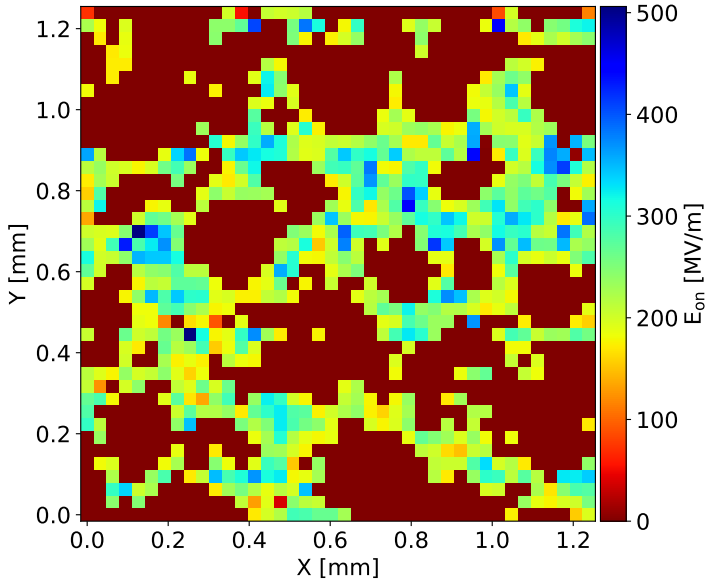

Abbildung A.24: *Korrigierte CCMap der Probe* $1000C_1$*. Der Schwellwert* E_S *wird auf 170* $\frac{\mathrm{MV}}{\mathrm{m}}$ *gesetzt.*

Nb_3Sn

Kristallstrukturanalyse mittels XRD

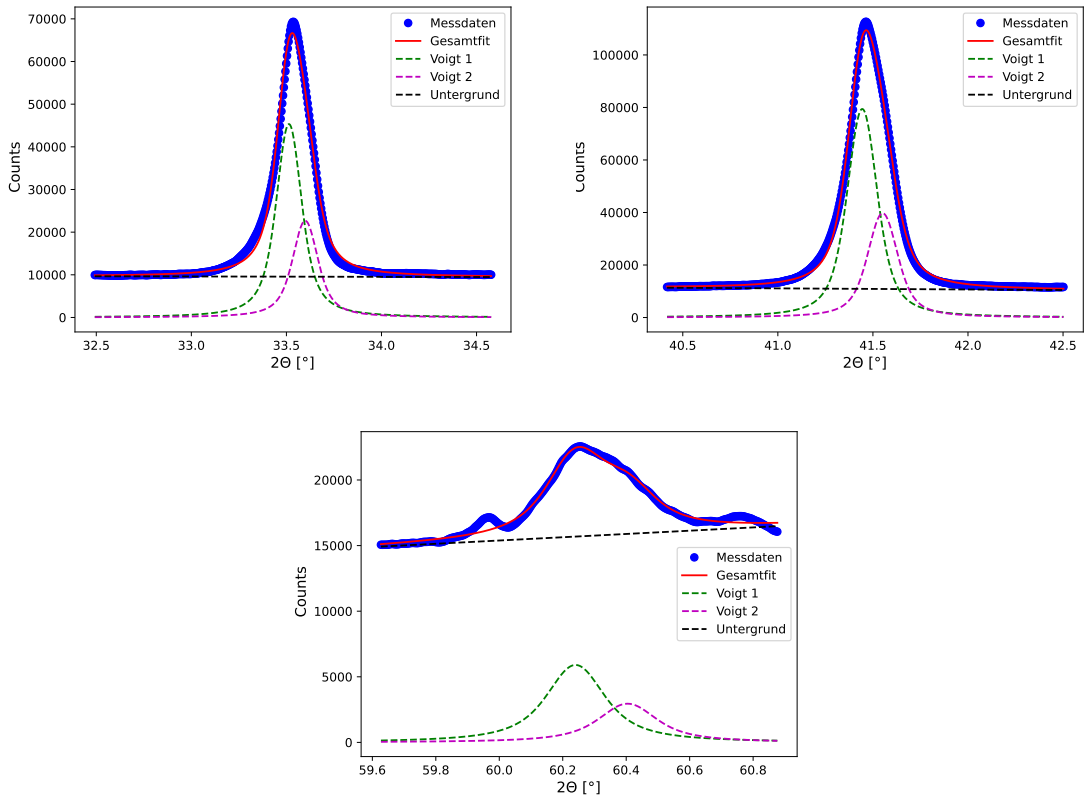

Abbildung A.25: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Nb-U. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (211)- (rechts) und (222)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.10: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Nb-U der ausgewählten Fits in Abbildung A.25*

(hkl)	(200)	(211)	(222)
v1_amplitude	10003.4121 ± 81.4774	20073.2904 ± 104.7947	1923.0182 ± 55.3700
v1_center	33.5134 ± 0.0005	41.4440 ± 0.0004	60.2403 ± 0.0013
v1_sigma	0.0392 ± 0.0023	0.0516 ± 0.0015	0.0401 ± 0.0071
v1_gamma	0.0519 ± 0.0018	0.0538 ± 0.0013	0.0898 ± 0.0066
v1_fwhm	0.1598 ± 0.0026	0.1889 ± 0.0018	0.2221 ± 0.0049
v1_height	45345.2474 ± 494.8670	79426.6797 ± 545.2007	5901.0940 ± 87.1930
v2_amplitude	5001.7061 ± 40.7387	10036.6452 ± 52.3974	961.5091 ± 27.6850
v2_center	33.5989 ± 0.0005	41.5512 ± 0.0004	60.4043 ± 0.0013
v2_sigma	0.0392 ± 0.0023	0.0516 ± 0.0015	0.0401 ± 0.0071
v2_gamma	0.0519 ± 0.0018	0.0538 ± 0.0013	0.0898 ± 0.0066
v2_fwhm	0.1598 ± 0.0026	0.1889 ± 0.0018	0.2221 ± 0.0049
v2_height	22672.6237 ± 247.4335	39713.3399 ± 272.6004	2950.5470 ± 43.5963
lin_slope	-88.7688 ± 54.3910	-422.7294 ± 56.9551	1246.3820 ± 47.9555
lin_intercept	12541.7096 ± 1823.8550	28436.5442 ± 2360.7806	-59395.4898 ± 2878.9204

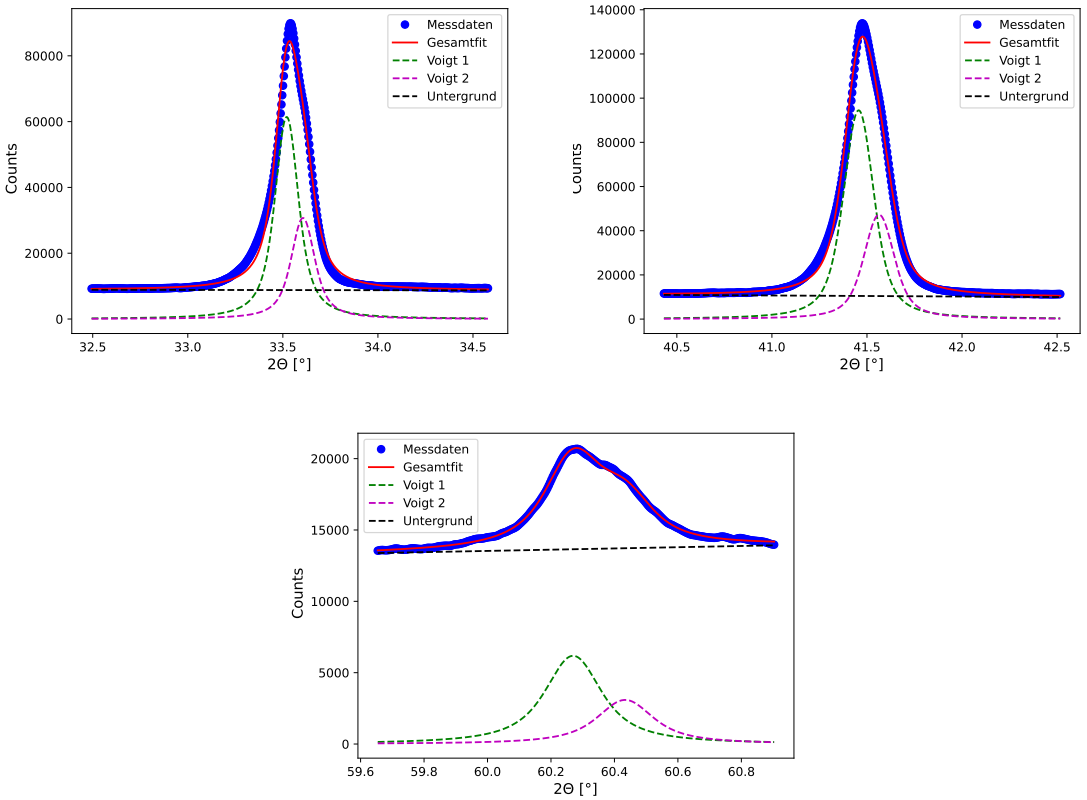

Abbildung A.26: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Nb-KW. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (211)- (rechts) und (222)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.11: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Nb-KW der ausgewählten Fits in Abbildung A.26*

(hkl)	(200)	(211)	(222)
v1_amplitude	12775.5152 ± 111.7102	23856.3579 ± 152.1160	1962.6051 ± 15.3514
v1_center	33.5203 ± 0.0006	41.4563 ± 0.0005	60.2698 ± 0.0003
v1_sigma	0.0342 ± 0.0025	0.0528 ± 0.0019	0.0356 ± 0.0020
v1_gamma	0.0512 ± 0.0018	0.0526 ± 0.0016	0.0896 ± 0.0017
v1_fwhm	0.1483 ± 0.0030	0.1898 ± 0.0023	0.2140 ± 0.0013
v1_height	61422.1955 ± 818.7701	94506.7573 ± 811.6863	6183.4605 ± 25.4716
v2_amplitude	6387.7576 ± 55.8551	11928.1789 ± 76.0580	981.3026 ± 7.6757
v2_center	33.6059 ± 0.0006	41.5635 ± 0.0005	60.4338 ± 0.0003
v2_sigma	0.0342 ± 0.0025	0.0528 ± 0.0019	0.0356 ± 0.0020
v2_gamma	0.0512 ± 0.0018	0.0526 ± 0.0016	0.0896 ± 0.0017
v2_fwhm	0.1483 ± 0.0030	0.1898 ± 0.0023	0.2140 ± 0.0013
v2_height	30711.0977 ± 409.3850	47253.3787 ± 405.8432	3091.7303 ± 12.7358
lin_slope	-89.3572 ± 73.1090	-469.8341 ± 79.4263	432.9989 ± 13.8000
lin_intercept	11794.4308 ± 2450.8570	29947.9495 ± 3293.6068	-12446.7985 ± 829.0706

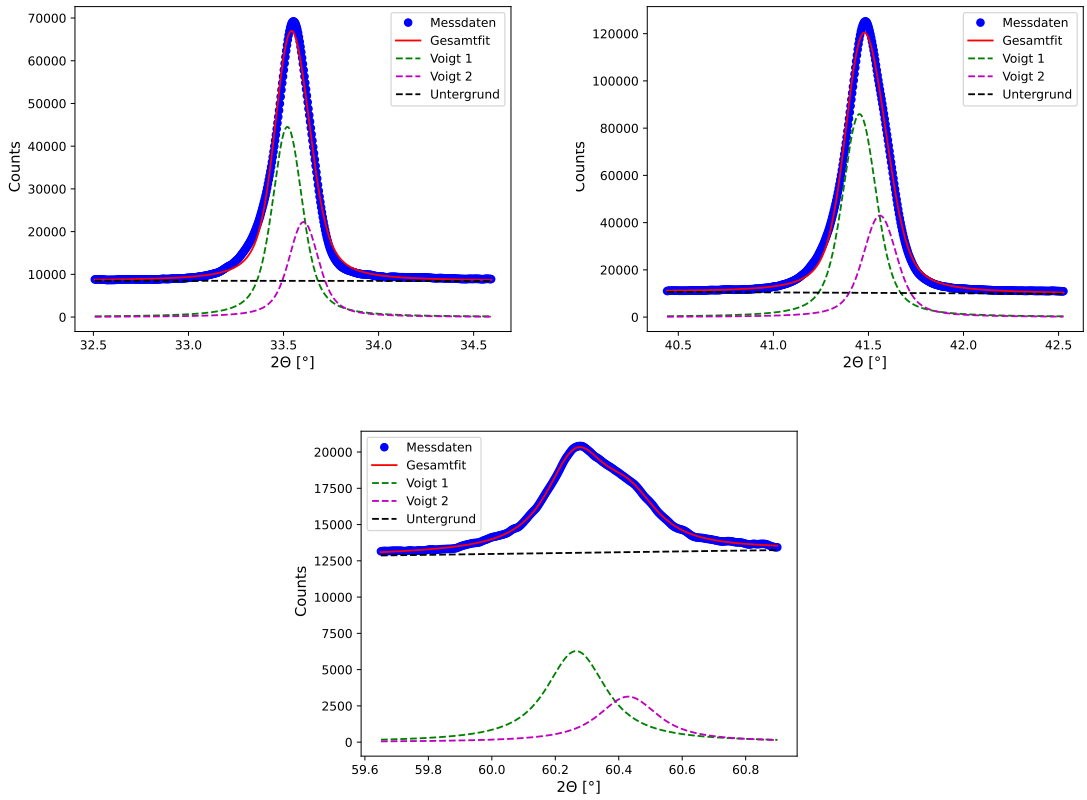

Abbildung A.27: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (211)- (rechts) und (222)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.12: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Nb-$KWHF$ der ausgewählten Fits in Abbildung A.27*

(hkl)	(200)	(211)	(222)
v1_amplitude	10931.4502 ± 92.3962	23376.5720 ± 141.2939	2115.2777 ± 11.4511
v1_center	33.5203 ± 0.0006	41.4531 ± 0.0005	60.2658 ± 0.0002
v1_sigma	0.0531 ± 0.0022	0.0636 ± 0.0017	0.0325 ± 0.0016
v1_gamma	0.0495 ± 0.0021	0.0504 ± 0.0016	0.0981 ± 0.0012
v1_fwhm	0.1863 ± 0.0025	0.2108 ± 0.0020	0.2240 ± 0.0010
v1_height	44523.3285 ± 431.3750	85955.2007 ± 618.0763	6279.5429 ± 18.1014
v2_amplitude	5465.7251 ± 46.1981	11688.2860 ± 70.6469	1057.6389 ± 5.7256
v2_center	33.6058 ± 0.0006	41.5603 ± 0.0005	60.4297 ± 0.0002
v2_sigma	0.0531 ± 0.0022	0.0636 ± 0.0017	0.0325 ± 0.0016
v2_gamma	0.0495 ± 0.0021	0.0504 ± 0.0016	0.0981 ± 0.0012
v2_fwhm	0.1863 ± 0.0025	0.2108 ± 0.0020	0.2240 ± 0.0010
v2_height	22261.6643 ± 215.6875	42977.6004 ± 309.0382	3139.7715 ± 9.0507
lin_slope	-29.9130 ± 55.5108	-384.6551 ± 70.1052	295.9629 ± 9.6402
lin_intercept	9477.5856 ± 1862.6013	26225.4494 ± 2909.0444	-4784.8325 ± 579.0454

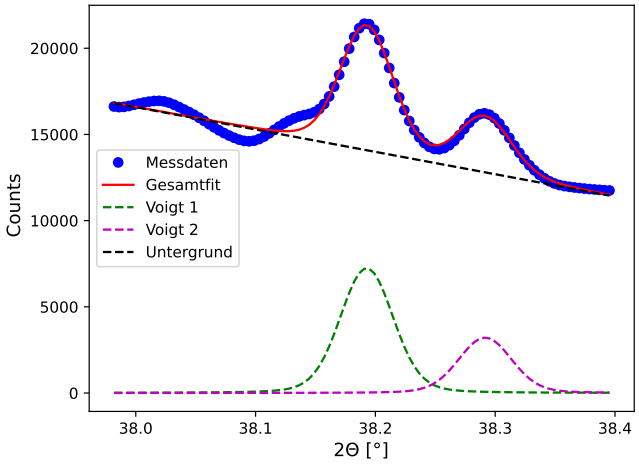

Abbildung A.28: *Diffraktogramm und Fit der Nb(110)-Orientierung der Probe Nb_3Sn-Nb-U.*

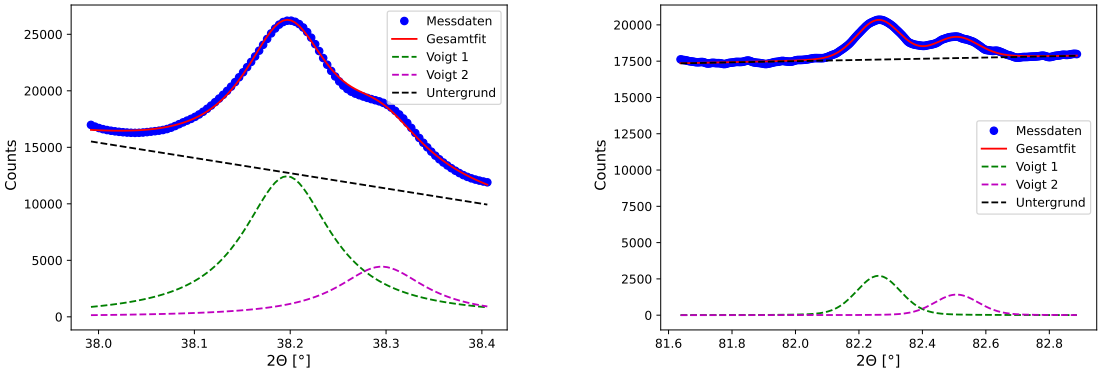

Abbildung A.29: *Diffraktogramme und Fits der Nb(110)- (links) und Nb(220)-Orientierungen (rechts) der Probe Nb_3Sn-Nb-KW.*

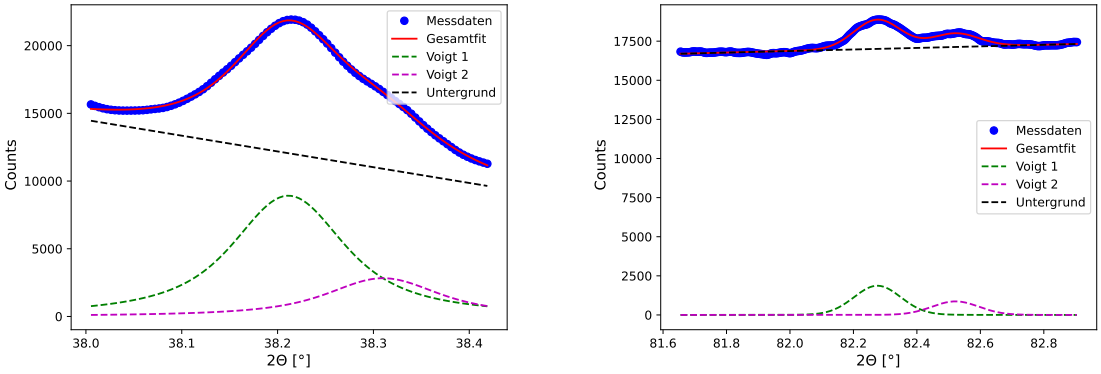

Abbildung A.30: *Diffraktogramme und Fits der Nb(110)- (links) und Nb(220)-Orientierungen (rechts) der Probe Nb_3Sn-Nb-KWHF.*

Tabelle A.13: *Fitparameter der Williamson-Hall-Analyse für die Probe Nb_3Sn-Nb.*

	Nb_3Sn-Nb-U	Nb_3Sn-Nb-KW	Nb_3Sn-Nb-$KWHF$
slope	0.00146 ± 0.0003	0.00117 ± 0.00018	0.00103 ± 0.00008
intercept [rad]	0.00189 ± 0.00005	0.00224 ± 0.00036	0.00288 ± 0.00016

Tabelle A.14: *Ergebnisse der Mikroverzerrung ϵ der Proben aus der Einzel-Voigt-Analyse für die Proben Nb_3Sn-Nb.*

	(hkl)	Nb_3Sn-Nb-U	Nb_3Sn-Nb-KW	Nb_3Sn-Nb-$KWHF$
Nb_3Sn	(200)	0.0014 ± 0.0003	0.0012 ± 0.0003	0.0019 ± 0.0003
	(210)	0.0013 ± 0.0003	0.0009 ± 0.0006	0.0014 ± 0.0005
	(211)	0.0015 ± 0.0002	0.0015 ± 0.0002	0.0018 ± 0.0002
	(222)	0.0007 ± 0.0005	0.0006 ± 0.0001	0.0006 ± 0.0001
	(320)	0.0011 ± 0.0001	0.0008 ± 0.0001	0.0007 ± 0.0001
	(321)	0.0010 ± 0.0001	0.0008 ± 0.0001	0.0007 ± 0.0001
	(400)	0.0013 ± 0.0001	0.0008 ± 0.0001	0.0008 ± 0.0001
	(420)	0.0012 ± 0.0002	0.0010 ± 0.0002	0.0008 ± 0.0001
	(421)	0.0011 ± 0.0002	0.0010 ± 0.0002	0.0009 ± 0.0001
	(332)	0.0011 ± 0.0002	0.0009 ± 0.0002	0.0006 ± 0.0002
Nb	(110)	0.0006 ± 0.0003	-	0.0007 ± 0.0006
	(220)	-	0.0008 ± 0.0001	0.0009 ± 0.0002

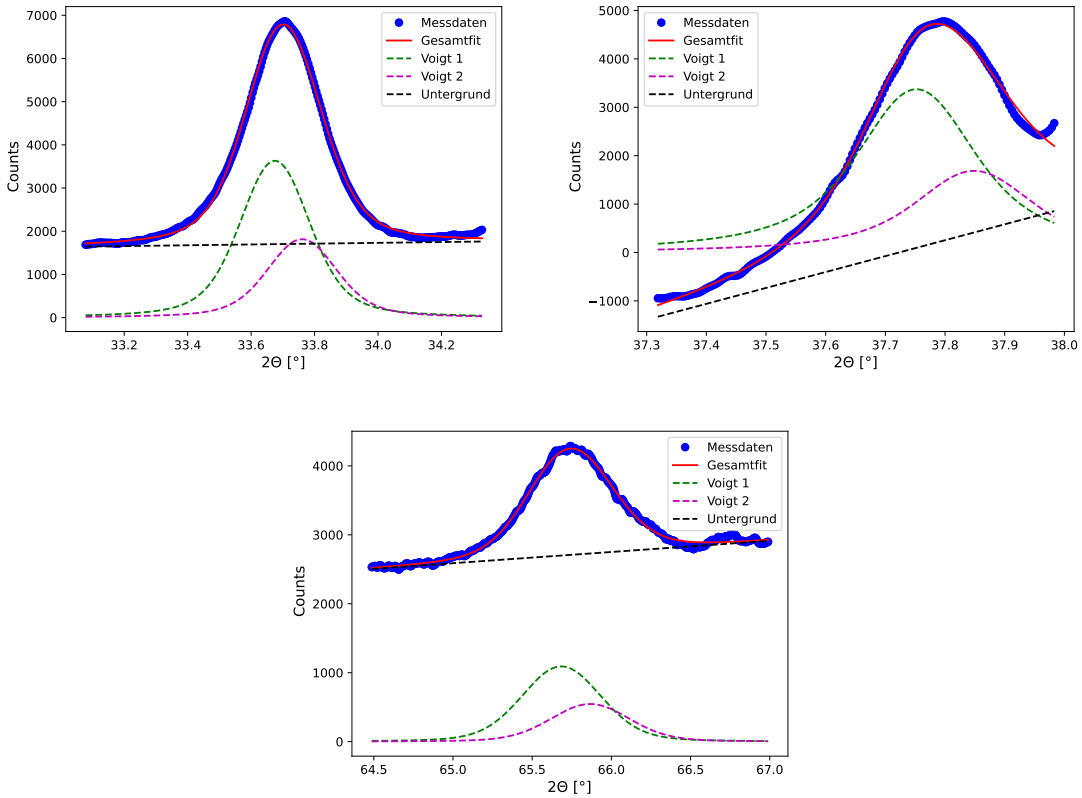

Abbildung A.31: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Cu-10. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (210)- (rechts) und (321)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.15: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Cu-10 der ausgewählten Fits in Abbildung A.31*

(hkl)	(200)	(210)	(321)
v1_amplitude	1171.3879 ± 13.4339	2377.3235 ± 407.6418	740.0705 ± 13.8921
v1_center	33.6748 ± 0.0004	37.7924 ± 0.0284	65.6840 ± 0.0010
v1_sigma	0.0865 ± 0.0021	0.0328 ± 0.0901	0.2227 ± 0.0057
v1_gamma	0.0486 ± 0.0031	0.1233 ± 0.0374	0.0575 ± 0.0106
v1_fwhm	0.2607 ± 0.0015	0.2701 ± 0.0680	0.5887 ± 0.0031
v1_height	3630.8477 ± 19.7733	5773.1214 ± 462.6866	1091.2912 ± 6.8522
v2_amplitude	585.6939 ± 6.7170	1188.6618 ± 203.8209	370.0353 ± 6.9461
v2_center	33.7603 ± 0.0004	37.8997 ± 0.0284	65.8662 ± 0.0010
v2_sigma	0.0865 ± 0.0021	0.0328 ± 0.0901	0.2227 ± 0.0057
v2_gamma	0.0486 ± 0.0031	0.1233 ± 0.0374	0.0575 ± 0.0106
v2_fwhm	0.2607 ± 0.0015	0.2701 ± 0.0680	0.5887 ± 0.0031
v2_height	1815.4238 ± 9.8867	2886.5607 ± 231.3433	545.6456 ± 3.4261
lin_slope	93.6811 ± 9.2107	3702.8463 ± 186.1607	162.5579 ± 2.1119
lin_intercept	-1453.8452 ± 310.2220	-132758.3220 ± 6773.9348	-7977.5874 ± 138.6240

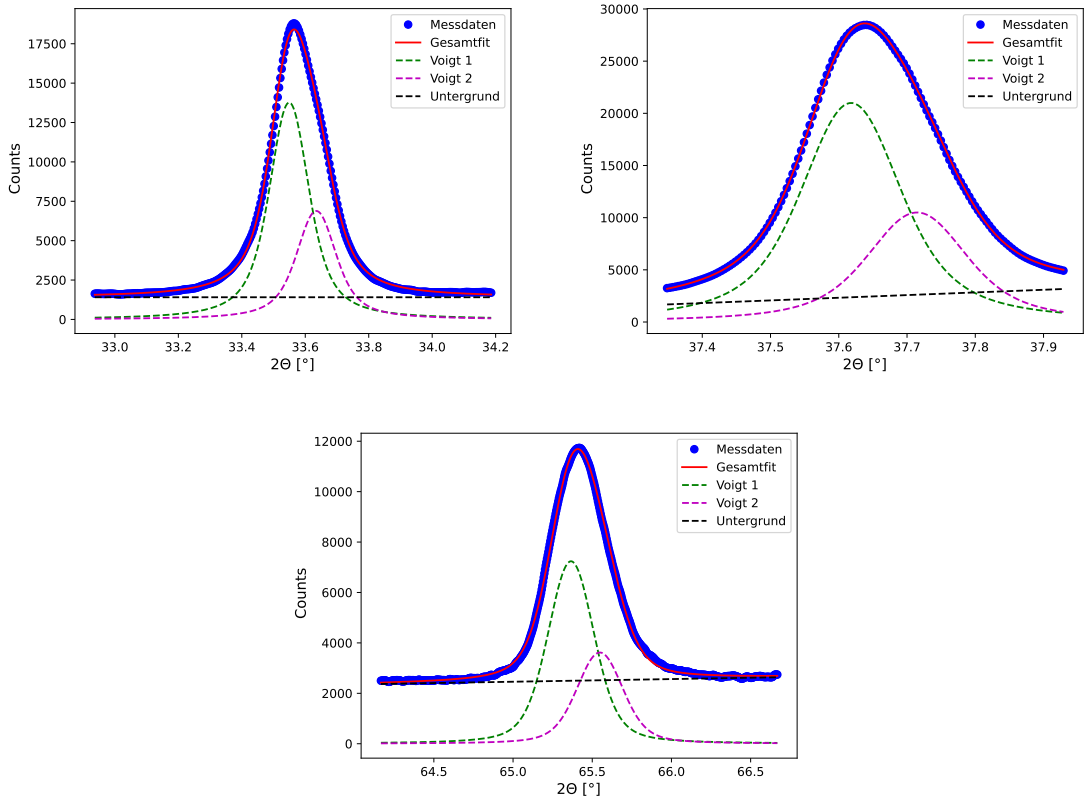

Abbildung A.32: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Cu-10m. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (210)- (rechts) und (321)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.16: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Cu-10m der ausgewählten Fits in Abbildung A.32*

(hkl)	(200)	(210)	(321)
v1_amplitude	2809.4630 ± 11.3106	4946.2698 ± 33.7006	3022.8328 ± 14.5244
v1_center	33.5493 ± 0.0002	37.6181 ± 0.0001	65.3658 ± 0.0004
v1_sigma	0.0375 ± 0.0010	0.0462 ± 0.0009	0.1180 ± 0.0016
v1_gamma	0.0470 ± 0.0008	0.0518 ± 0.0011	0.0566 ± 0.0020
v1_fwhm	0.1488 ± 0.0011	0.1744 ± 0.0004	0.3434 ± 0.0016
v1_height	13773.8761 ± 68.1926	20994.4292 ± 59.6101	7238.1193 ± 26.9813
v2_amplitude	1404.7315 ± 5.6553	2473.1349 ± 16.8503	1511.4164 ± 7.2622
v2_center	33.6349 ± 0.0002	37.7148 ± 0.0001	65.5481 ± 0.0004
v2_sigma	0.0375 ± 0.0010	0.0462 ± 0.0009	0.1180 ± 0.0016
v2_gamma	0.0470 ± 0.0008	0.0518 ± 0.0011	0.0566 ± 0.0020
v2_fwhm	0.1488 ± 0.0011	0.1744 ± 0.0004	0.3434 ± 0.0016
v2_height	6886.9381 ± 34.0963	10497.2146 ± 29.8050	3619.0596 ± 13.4907
lin_slope	0.1393 ± 12.2553	2548.2016 ± 36.6493	105.5907 ± 4.2210
lin_intercept	1402.8962 ± 410.7203	-93487.6294 ± 1371.2923	-4403.8863 ± 276.0067

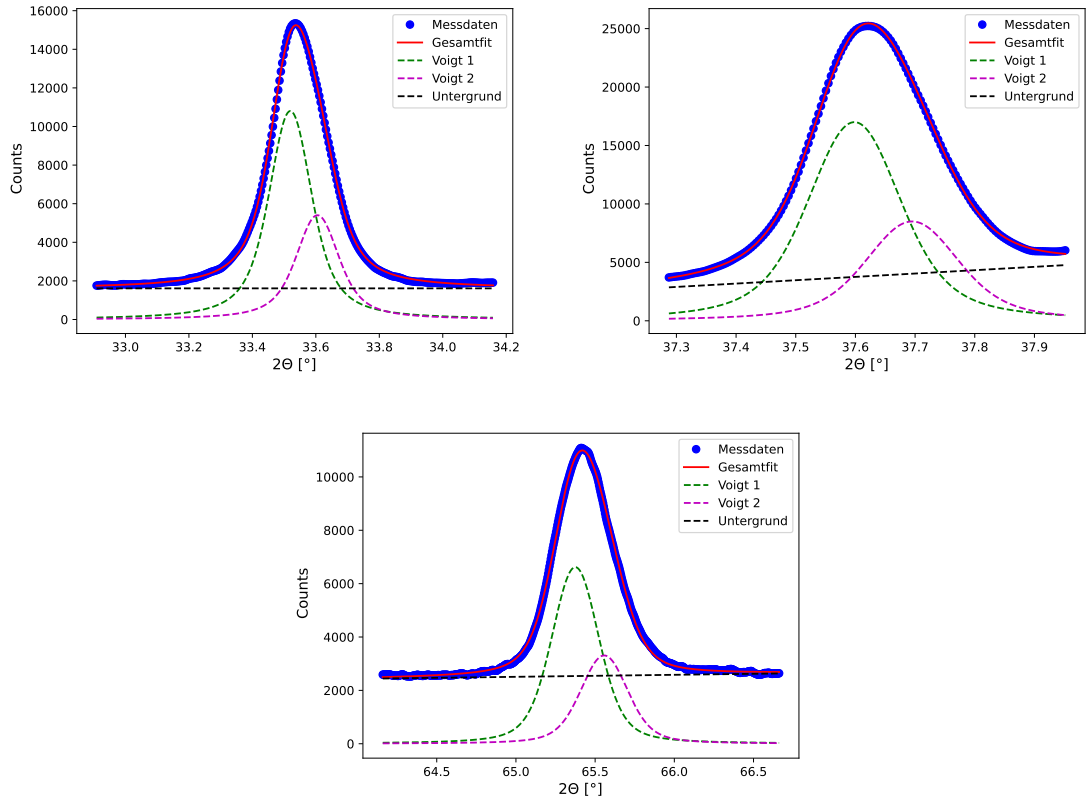

Abbildung A.33: *Auswahl von Fits der Probe Nb_3Sn-Cu-$30m$. Dargestellt sind die Nb_3Sn-Peak der (200)- (links), (210)- (rechts) und (321)-Orientierung (unten)*

Tabelle A.17: *Fitparameter der Probe Nb_3Sn-Cu-$30m$ der ausgewählten Fits in Abbildung A.33*

(hkl)	(200)	(210)	(321)
v1_amplitude	2367.4164 ± 9.4820	4041.8934 ± 38.4225	2836.4341 ± 12.3070
v1_center	33.5197 ± 0.0002	37.5984 ± 0.0001	65.3749 ± 0.0003
v1_sigma	0.04121 ± 0.00094	0.05644 ± 0.00117	0.11969 ± 0.00149
v1_gamma	0.04969 ± 0.00083	0.04321 ± 0.00170	0.05963 ± 0.00186
v1_fwhm	0.16063 ± 0.00098	0.18507 ± 0.00063	0.35101 ± 0.00144
v1_height	10805.1836 ± 46.5013	17000.7954 ± 67.2849	6618.4948 ± 21.4599
v2_amplitude	1183.7082 ± 4.7410	2020.9467 ± 19.2113	1418.2170 ± 6.1535
v2_center	33.6052 ± 0.0002	37.6951 ± 0.0001	65.5572 ± 0.0003
v2_sigma	0.04121 ± 0.00094	0.05644 ± 0.00117	0.11969 ± 0.00149
v2_gamma	0.04969 ± 0.00083	0.04321 ± 0.00170	0.05963 ± 0.00186
v2_fwhm	0.16063 ± 0.00098	0.18507 ± 0.00063	0.35101 ± 0.00144
v2_height	5402.5918 ± 23.2506	8500.3977 ± 33.6425	3309.2474 ± 10.7299
lin_slope	0.7236 ± 10.0285	2863.5435 ± 38.6723	75.3563 ± 3.5091
lin_intercept	1588.8290 ± 335.8596	-103911.8590 ± 1446.0910	-2389.9069 ± 229.2804

Tabelle A.18: *Fitparameter der Williamson-Hall-Analyse für die Probe Nb_3Sn-Cu.*

	Nb_3Sn-Cu-10	Nb_3Sn-Cu-10m	Nb_3Sn-Cu-30m
slope	-	0.00117 ± 0.00018	0.00103 ± 0.00008
intercept [rad]	-	0.00224 ± 0.00036	0.00288 ± 0.00016

Tabelle A.19: *Ergebnisse der Mikroverzerrung ϵ der Proben Nb_3Sn-Cu aus der Einzel-Voigt-Analyse für die Proben Nb_3Sn-Cu.*

(hkl)	Nb_3Sn-Cu-10	Nb_3Sn-Cu-10m	Nb_3Sn-Cu-30m
(200)	0.0031 ± 0.0003	0.0013 ± 0.0001	0.0015 ± 0.0001
(210)	0.0015 ± 0.0011	0.0015 ± 0.0001	0.0018 ± 0.0001
(211)	0.0037 ± 0.0007	0.0019 ± 0.0001	0.0019 ± 0.0001
(222)	-	0.0021 ± 0.0001	0.0021 ± 0.0001
(320)	0.0040 ± 0.0007	0.0018 ± 0.0001	0.0018 ± 0.0001
(321)	0.0038 ± 0.0004	0.0020 ± 0.0001	0.0020 ± 0.0001
(400)	0.0032 ± 0.0013	0.0013 ± 0.0001	0.0014 ± 0.0001
(420)	-	0.0021 ± 0.0006	0.0021 ± 0.0116
(421)	-	0.0018 ± 0.0001	0.0018 ± 0.0001
(332)	-	0.0021 ± 0.0002	0.0021 ± 0.0002

Untersuchung der Oberflächenrauheit

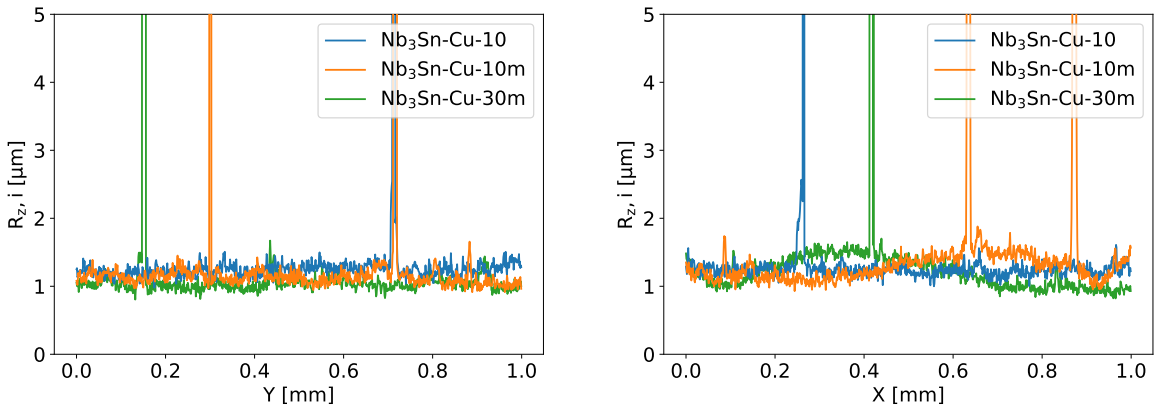

Abbildung A.34: *Entlang der X- (links) oder Y-Richtung (rechts) gemittelten $R_{z,i}$-Werte der Proben Nb_3Sn-Cu.*

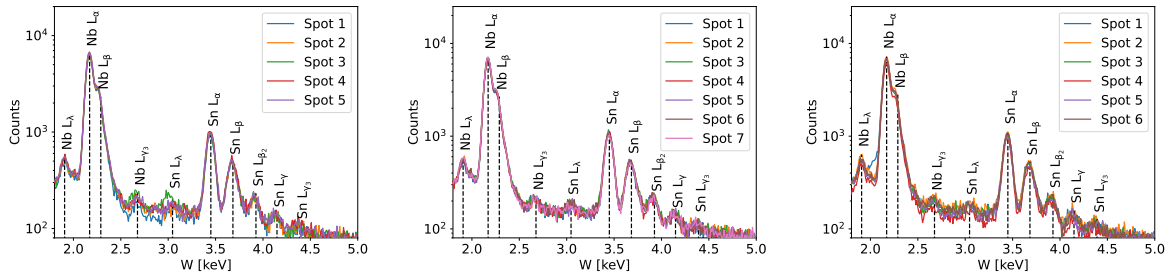

Abbildung A.35: *EDX-Spektren der verschiedenen Punktsmessungen an den Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts). Die Messzeit beträgt 300 s bei einer Primärelektronenenergie von 10 kV.*

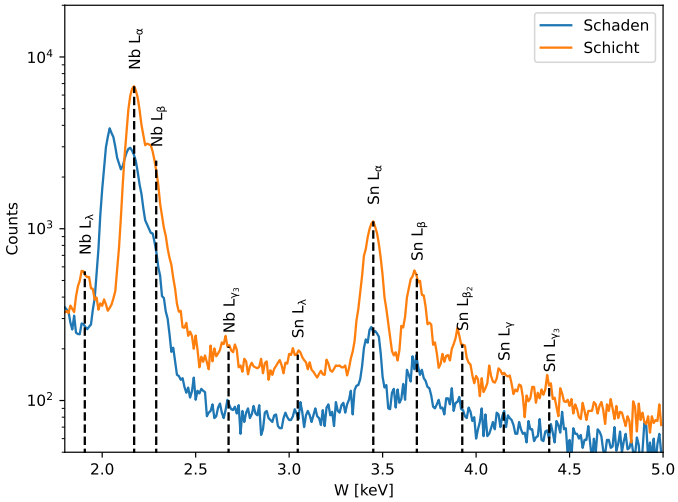

Abbildung A.36: *EDX-Spektren der beschädigten und unbeschädigten Oberfläche von Nb_3Sn-Nb-KWHF. Die Messzeit beträgt 300 s bei einer Primärelektronenenergie von 10 kV.*

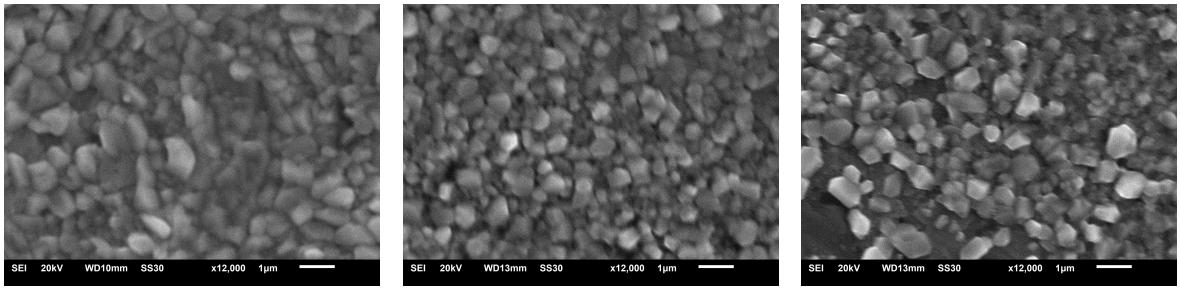

Abbildung A.37: *SEM-Aufname der Oberfläche der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts) bei einer 12000-fachen Vergrößerung.*

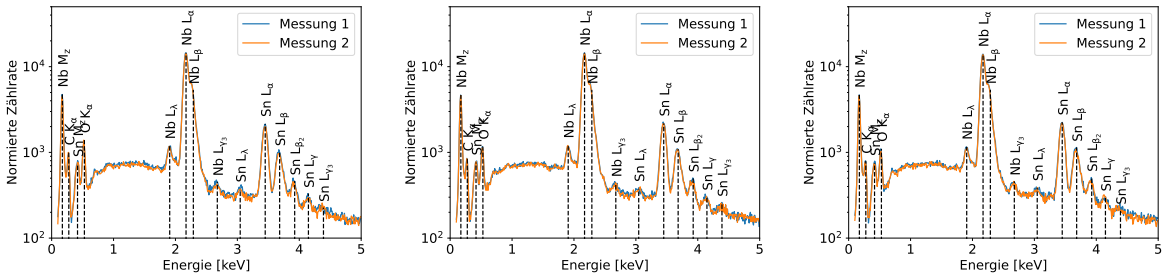

Abbildung A.38: *EDX-Spektren der Proben Nb_3Sn-Nb-U (links), Nb_3Sn-Nb-KW (mitte) und Nb_3Sn-Nb-KWHF (rechts) bei einer 100-fachen Vergrößerung. Die Messzeit pro Spektrum beträgt 600 s.*

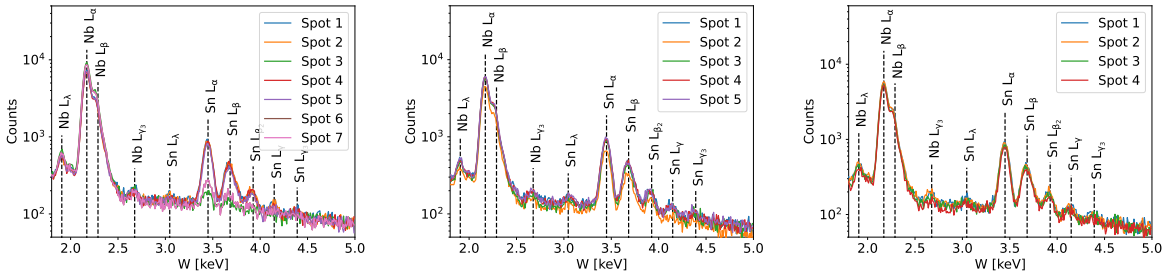

Abbildung A.39: *EDX-Spektren der verschiedenen Punktsmessungen an den Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts). Die Messzeit beträgt 300 s bei einer Primärelektronenenergie von 10 kV.*

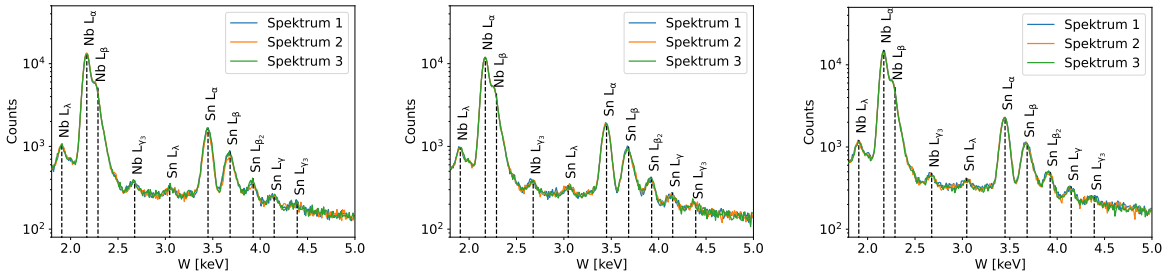

Abbildung A.40: *EDX-Spektren der Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-10m (mitte) und Nb_3Sn-Cu-30m (rechts) bei einer 100-fachen Vergrößerung. Die Messzeit pro Spektrum beträgt 600 s.*

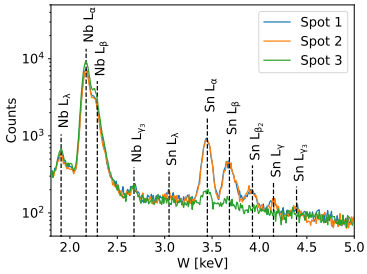

Abbildung A.41: *EDX-Spektren der verschiedenen Punktsmessungen an der Probe* Nb_3Sn*-Cu-10. Die Messzeit beträgt 300 s bei einer Primärelektronenenergie von 10 kV.*

Untersuchung der Feldemissionseigenschaften

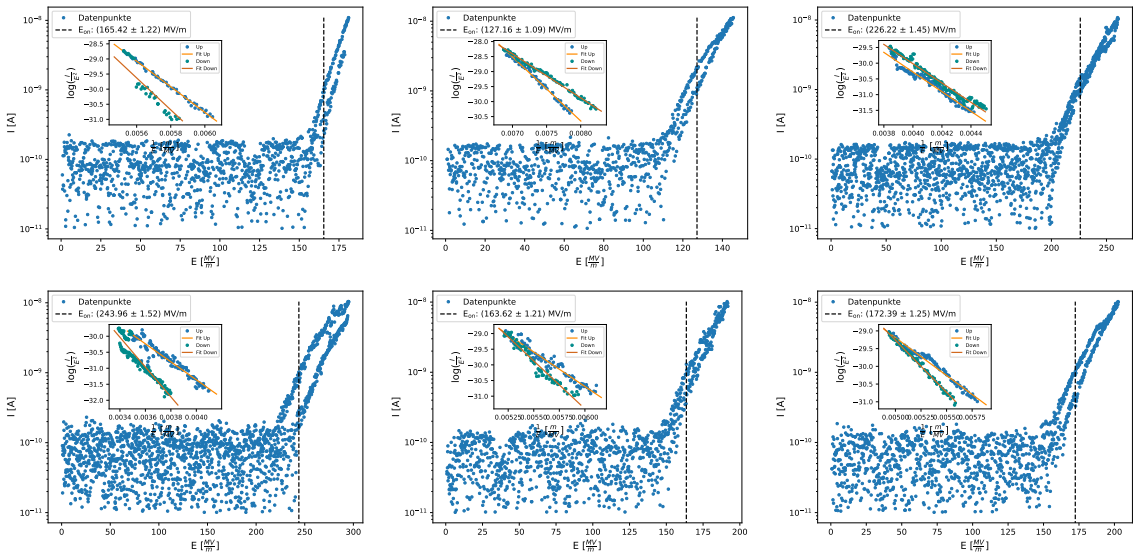

Abbildung A.42: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe* Nb_3Sn*-Nb-U.*

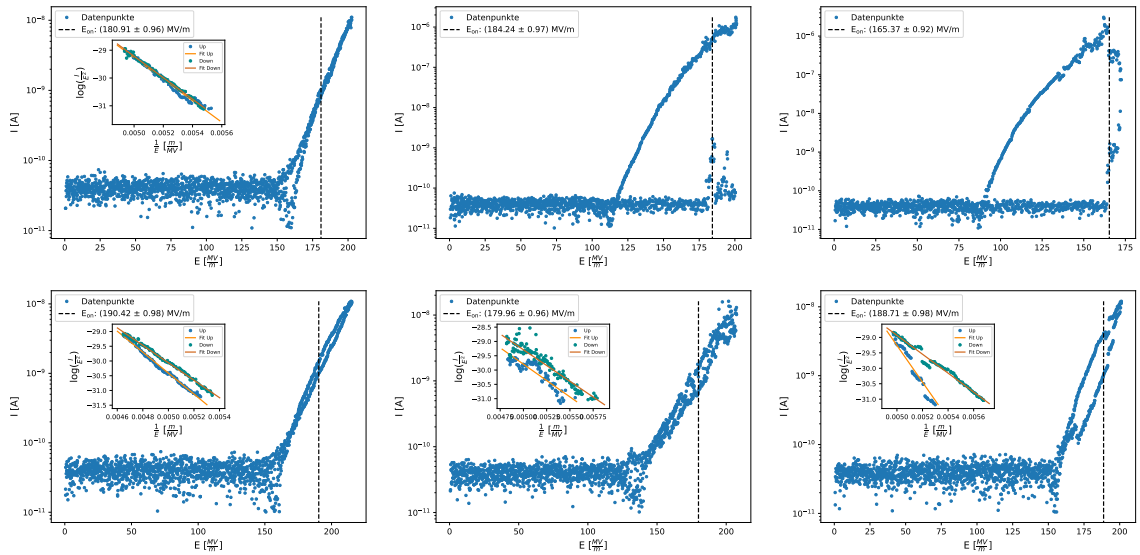

Abbildung A.43: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe Nb_3Sn-Nb-KW.*

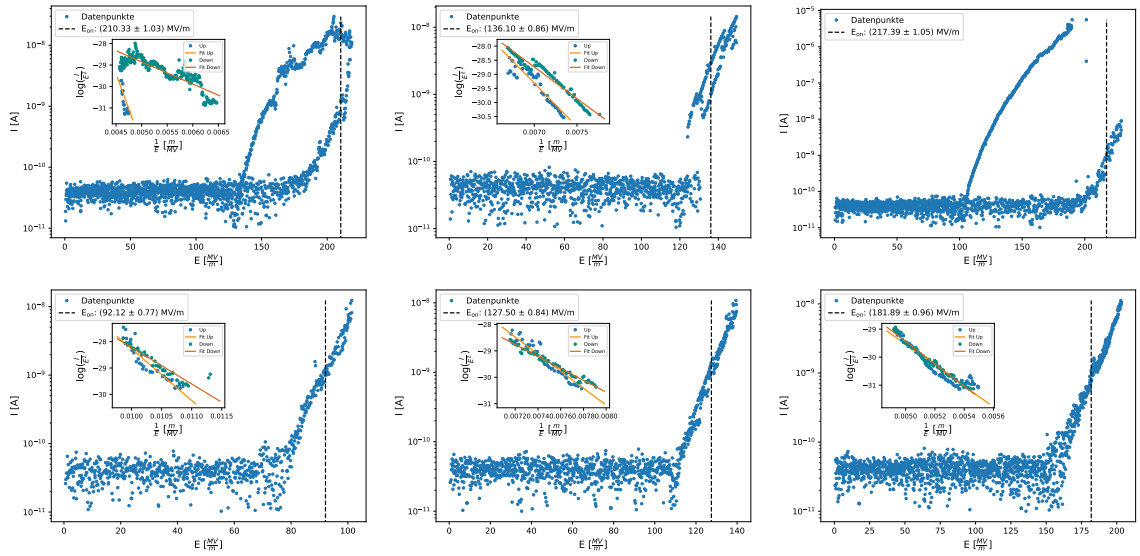

Abbildung A.44: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe Nb_3Sn-Nb-KWHF.*

Tabelle A.20: *Parameter des Fits der Skew-Normal-Verteilung der Nb_3Sn-Nb-Proben*

	Nb_3Sn-Nb-U	Nb_3Sn-Nb-KW	Nb_3Sn-Nb-$KWHF$
amplitude	14771.185 ± 526.872	5756.183 ± 365.721	3638.610 ± 161.916
loc	176.731 ± 9.750	226.735 ± 12.364	172.214 ± 8.532
scale	132.593 ± 11.630	78.799 ± 13.708	37.935 ± 7.357
alpha	1.825 ± 0.488	-1.659 ± 0.915	0.004 ± 0.001
$\langle E_{on} \rangle$	269.514 ± 13.931	172.891 ± 17.417	172.337 ± 2.695
s_{on}	94.722 ± 13.958	57.533 ± 17.888	37.935 ± 0.617

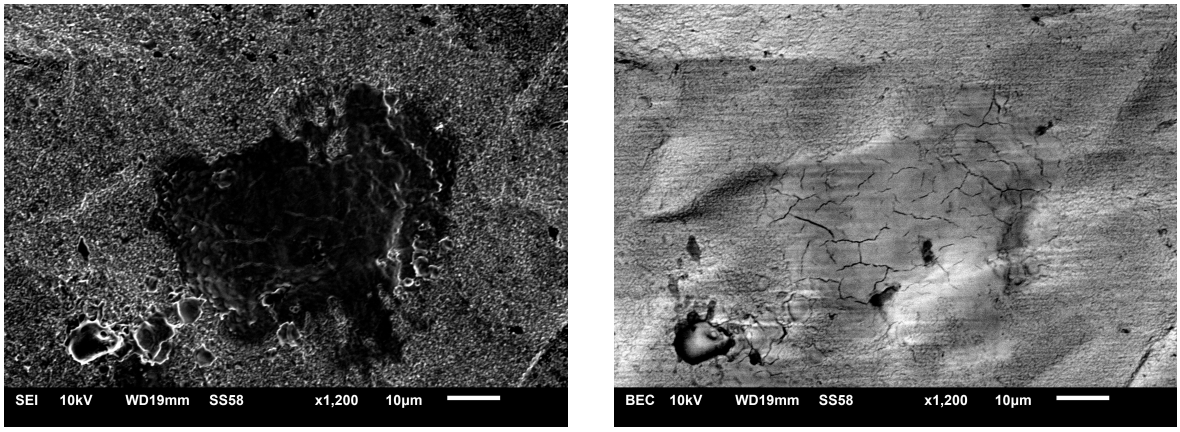

Abbildung A.45: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Nb-U im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

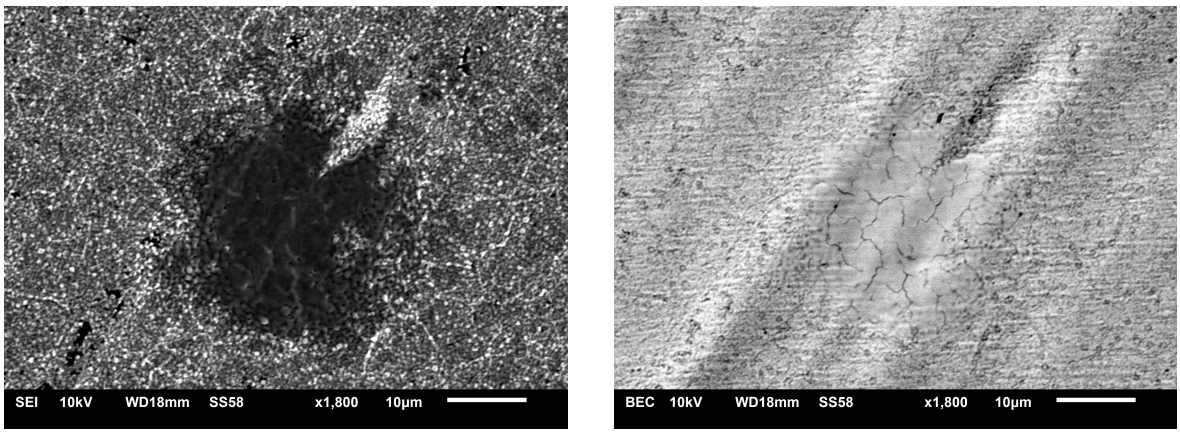

Abbildung A.46: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Nb-KWHF im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

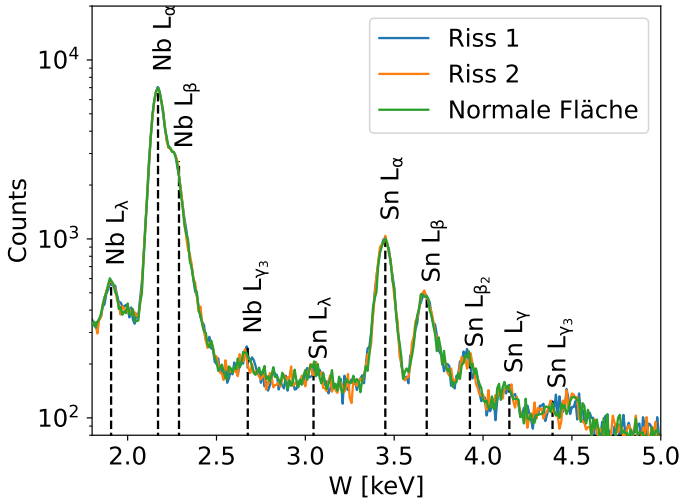

Abbildung A.47: *EDX-Messungen an einer Oberflächenmodifikation nach einer FESM-Messung an der Probe* Nb_3Sn*-Nb-U.*

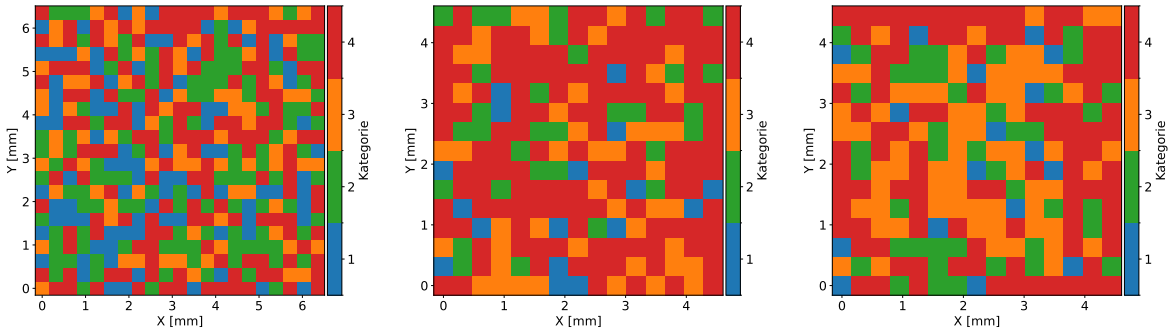

Abbildung A.48: *Einteilung der Messpunkte in die jeweiligen Kategorien der Proben* Nb_3Sn*-Nb-U (links),* Nb_3Sn*-Nb-KW (mitte) und* Nb_3Sn*-Nb-KWHF (rechts).*

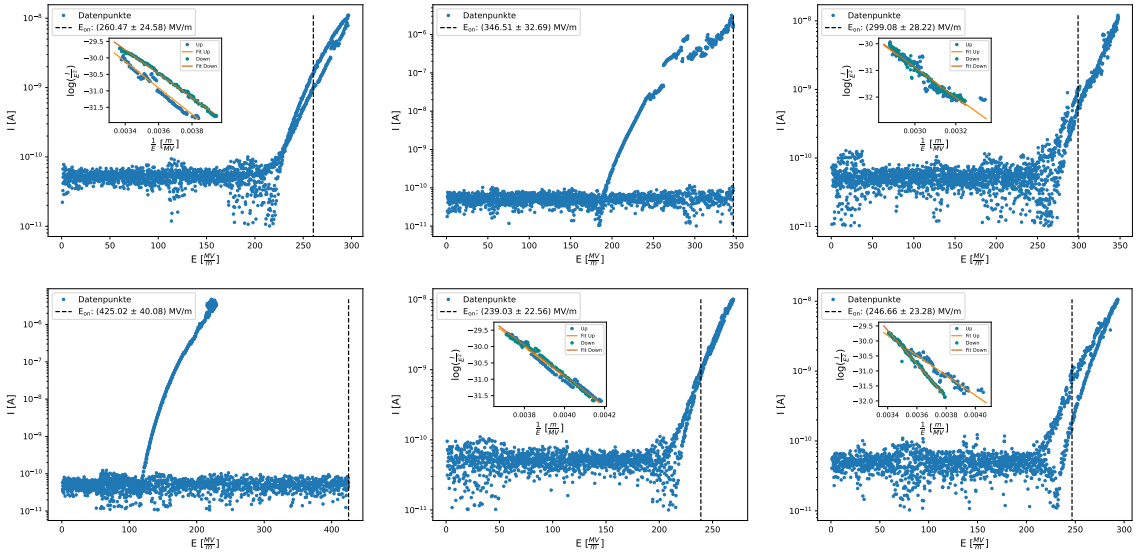

Abbildung A.49: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe* Nb_3Sn-Cu-10.

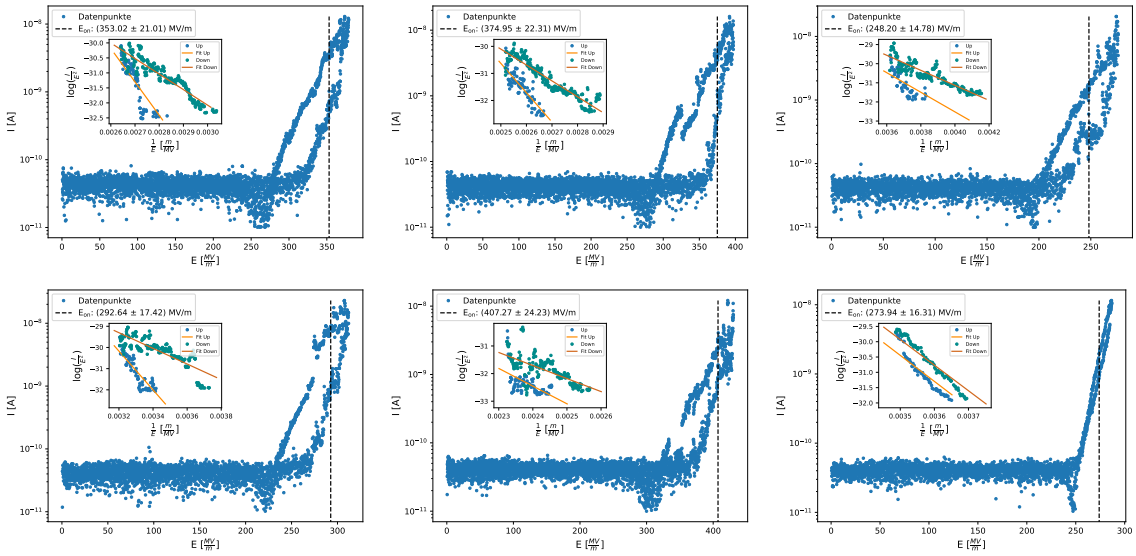

Abbildung A.50: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe* Nb_3Sn-Cu-10m.

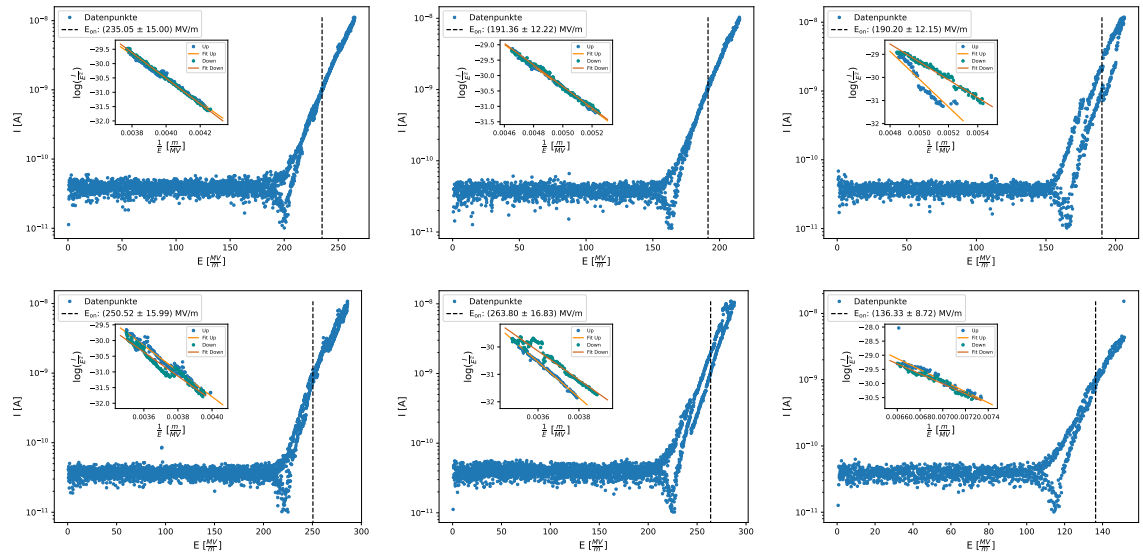

Abbildung A.51: *Auswahl an I-E-Kurven der Probe Nb_3Sn-Cu-30m.*

Tabelle A.21: *Parameter des Fits der Skew-Normal-Verteilung der Nb_3Sn-Cu-Proben*

	Nb_3Sn-Cu-10	Nb_3Sn-Cu-10m	Nb_3Sn-Cu-30m
amplitude	15329.834 ± 550.821	9333.529 ± 455.369	13473.485 ± 598.187
loc	190.207 ± 6.697	252.634 ± 20.401	321.800 ± 16.588
scale	153.224 ± 10.310	79.679 ± 15.981	118.141 ± 16.537
alpha	2.652 ± 0.566	-1.100 ± 0.782	-1.446 ± 0.635
$\langle E_{on} \rangle$	304.600 ± 10.645	205.600 ± 27.106	244.271 ± 22.675
s_{on}	101.940 ± 9.669	64.315 ± 25.640	89.143 ± 22.858

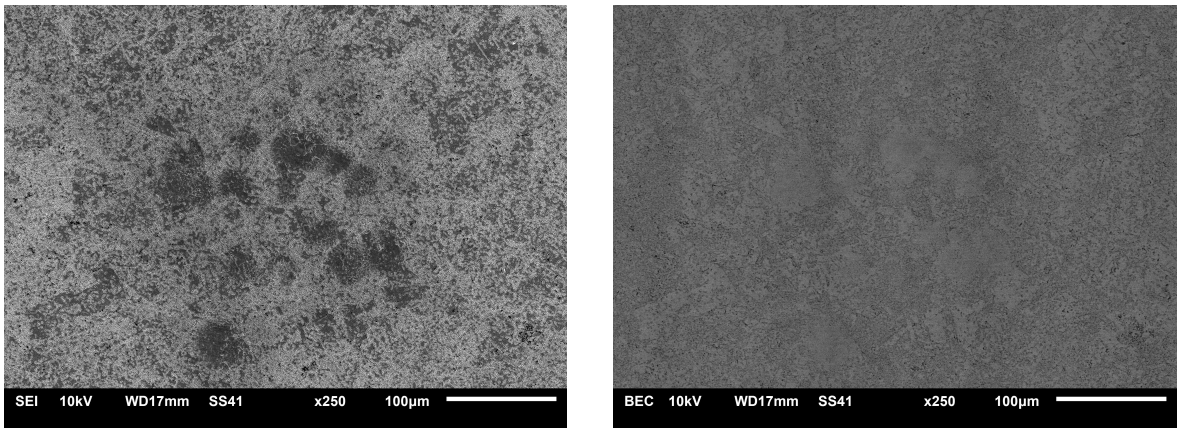

Abbildung A.52: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Cu-10 im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

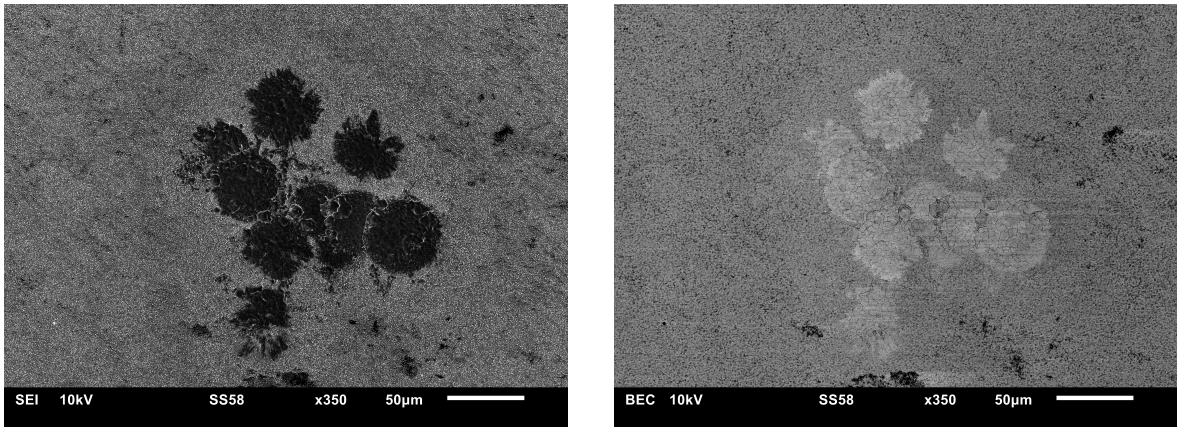

Abbildung A.53: *SEM-Aufnahmen der Oberfläche von Nb_3Sn-Cu-$30m$ im SE- (links) und BSE-Modus (rechts).*

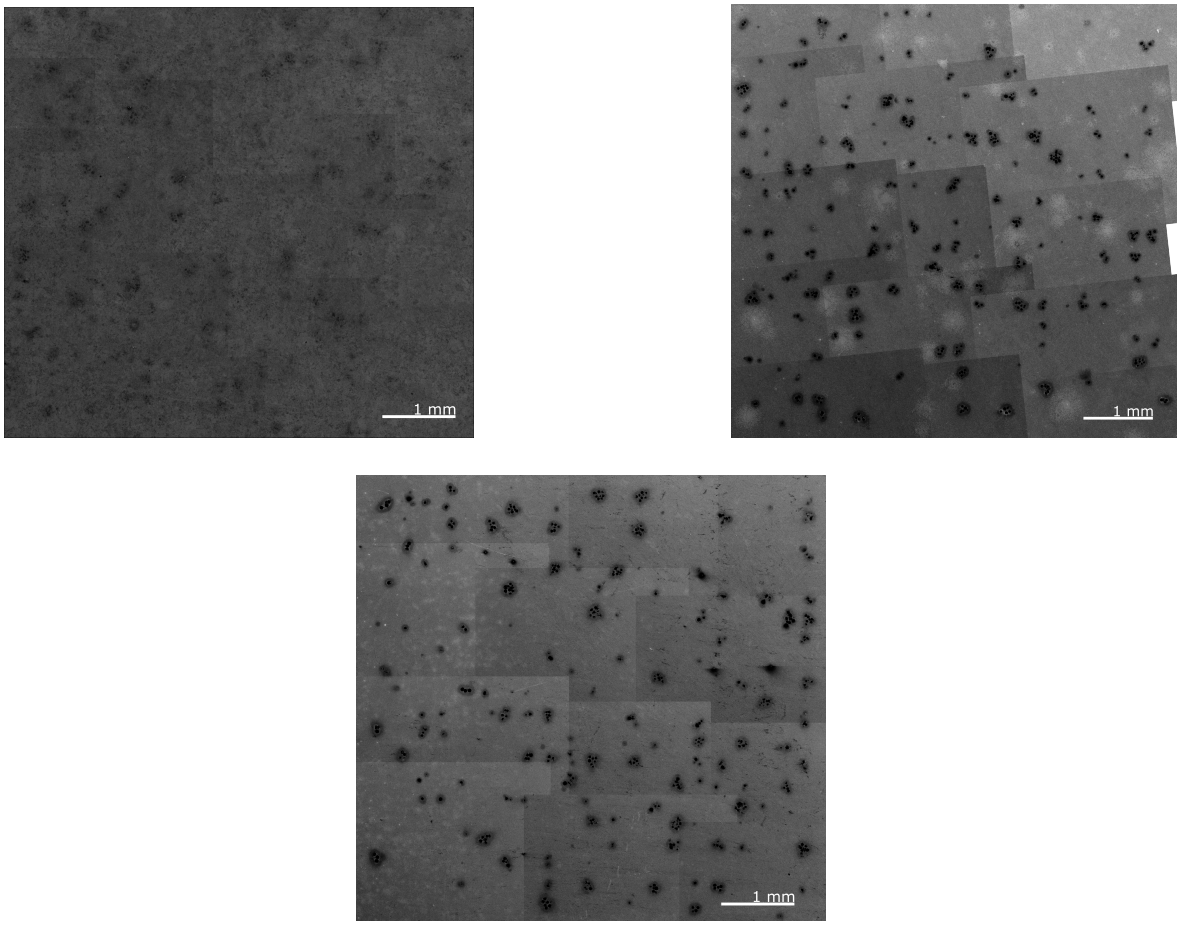

Abbildung A.54: *Zusammengesetzte SEM-Aufnahmen der Messbereiche mit dem FESM von den Proben Nb_3Sn-Cu-10 (links), Nb_3Sn-Cu-$10m$ (rechts) und Nb_3Sn-Cu-$30m$ (unten).*

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die mich während der Anfertigung dieser Dissertation fachlich sowie persönlich unterstützt haben.
Mein besonderer Dank gilt meinem Erstgutachter Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht für die Betreuung dieser Arbeit, für seine kontinuierliche Unterstützung sowie für die wertvollen fachlichen Anregungen und Diskussionen. Ebenso danke ich Dr. Marc Wenskat für die Übernahme des Gutachtens und auch für seinen wichtigen Beitrag im Rahmen des gemeinsamen Drittmittelprojekts. Darüber hinaus danke ich den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission, Prof. Dr. Markus Axer und Prof. Dr. Andreas Klümper, für ihr Interesse an meiner Arbeit und die investierte Zeit.
Ein besonderer Dank gilt Isidoro Cavallaro und der physikalischen Werkstatt für die Unterstützung bei technischen Problemen und die stets hilfreiche Zusammenarbeit.
Für die Herstellung der Proben danke ich herzlich Isabel González Díaz-Palacio und Lea Preece.
Mein Dank gilt außerdem Prof. Dr. Selina Olthof und Dilara Öz für die Durchführung und Unterstützung bei den UPS-Messungen sowie für die hilfreichen Erklärungen und Diskussionen rund um die Messergebnisse.
Ein besonderer Dank geht an meine Bürokollegen Franz, Lukas, Florian und Carlo. Die gemeinsame Zeit im Büro, die fachlichen Diskussionen, aber auch der persönliche Austausch und die gegenseitige Motivation haben den Arbeitsalltag bereichert und maßgeblich zu dieser Dissertation beigetragen.
Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für ihre bedingungslose Unterstützung, ihr Vertrauen und ihre Geduld während der gesamten Promotionszeit.
Mein größter Dank gilt meiner Freundin Lena, die mich während dieser Zeit in jeder Hinsicht unterstützt hat. Ihre Geduld, ihr Rückhalt und ihre Ermutigung waren eine unverzichtbare Hilfe und Motivation.