



FACHBEREICH PHYSIK
BERGISCHE UNIVERSITÄT
GESAMTHOCHSCHULE WUPPERTAL

Rastermikroskopische Untersuchung der Feldemission von Metall- und Diamantkathoden

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

Thomas Habermann

Wuppertal

1999

WUB-DIS 98-18

Abstract

A considerable progress in suppressing the enhanced field emission (EFE) of small (cm^2) samples was recently achieved by an improved wet surface preparation technique. The performance of superconducting accelerating cavities, however, is still limited by the EFE. In order to understand the origin of the EFE in cavities and to improve their performance Nb samples were wet-chemically prepared inside TESLA cavities and investigated by means of a field emissions (FE) scanning microscope. This setup allows μm -resolved characterization of the FE properties in combination with *in situ* analysis of morphology and chemical composition. The performance of a TESLA cavity was statistically estimated from the density and the properties of the localized emitters on these samples. The onset of the EFE at accelerating gradients between 7 MV/m and 14 MV/m indicated the need for an improvement of the cavity preparation techniques. First modifications in the preparation steps showed promising results.

High DC current processing and Ar ion bombardment of single field emitters on Nb-samples demonstrated the physical effects of High Peak Power Processing and He-Processing, which are used in cavities. FE currents between 0.9 μA and 2000 μA per emitter and ion doses at about 10^{22} cm^{-2} (1 keV) resulted in partially or completely destroyed emitters.

It was found that the physical mechanism of the FE from particles and mechanical defects ($\leq 100 \text{ MV/m}$) as well as from naturally rough Nb surfaces ($\leq 3 \text{ GV/m}$) is mainly based on the Fowler-Nordheim-(FN-) emission from geometrically field enhancing structures. Changes in the FE behavior due to the influence of adsorbates were modeled in the framework of the resonant tunneling of emitted electrons. Thus, the mechanism for the inexplicable correlation between the two FN-Parameters b_{FN} and S_{FN} , as well as unrealistically high and widely varying values for S_{FN} could be explained.

The use of the FE for cold cathodes, especially the EFE from diamond thin films, is a subject of growing interest in Vacuum Microelectronics. EFE from CVD diamond at $\sim 1 \text{ V}/\mu\text{m}$ was found to originate from local defects due to metallic impurities and turned out to be unsuitable for applications. However, the "intrinsic" FE from such films, observed at several $100 \text{ V}/\mu\text{m}$, exhibits promising properties. CVD diamond films with systematically varying deposition parameters were investigated with regard to the FE mechanism and potential applications. Their considerable, but varying content of non-diamond carbon and their surface morphology were correlated with the FE behavior. The current limiting potential barrier was localized at the film-vacuum-interface and the FE was sensitive to adsorbate effects. A metal-like FE from electronic states 4 eV to 5 eV below the vacuum level could be concluded. In general, ion implantation and current processing resulted in improved FE properties. Obstacles for the application of such films are the high onset field strength and the poor uniformity. The latter is also a problem for the use of diamond-coated Si-microstructures investigated here.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Formelzeichen, Abkürzungen, Konstanten

Einleitung	1
1. Grundlagen	4
1.1 Feldemission von Metallen	4
1.1.1 Ideale Metalloberflächen	4
1.1.2 Großflächige Metallkathoden	7
1.2 Herstellung und Eigenschaften von Diamant	21
1.3 Feldemission von Diamant	25
1.4 Anwendungen von Feldemissionskathoden	28
1.4.1 Feldemissionsbildschirme	28
1.4.2 Sonstige Anwendungen	31
1.4.3 Anforderungen an die Kathoden	31
2. Oberflächenanalyseverfahren	33
2.1 Beschreibung des Meßsystems und seiner Komponenten	33
2.1.1 Das UHV-System und die Heizstation	33
2.1.2 Das Feldemissionsrastermikroskop	34
2.1.3 Das Rasterelektronenmikroskop	36
2.1.4 Das Augerelektronenspektrometer	37
2.1.5 Einbau und Inbetriebnahme einer Ionenkanone	38
2.2 Externe Analysen	42
2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und EDX	42
2.2.2 Ramanspektroskopie	43
2.3 Meßabläufe	44
2.3.1 Messungen an "parasitären" Emittern	44
2.3.2 Messung der "intrinsischen" Feldemission	46
3. Feldemissionsmessungen an großflächigen Metallkathoden	47
3.1 Präparativer Einfluß auf die "parasitäre" Feldemission	47
3.1.1 Naßchemische Präparation von Proben in TESLA-Resonatoren	48
3.1.2 Elektrochemisch-mechanische Politur an Niob-, Kupfer- und Edelstahl-Kathoden	60
3.1.3 Konditionierung von Emittern	65
3.2 Physikalische Mechanismen	75
3.2.1 Anwendung des Mikrospitzenmodells	75
3.2.2 Die Ergebnisse im Kontext anderer Modelle	78
3.2.3 Modellierung des Adsorbateinflusses auf die überhöhte Feldemission	80
3.2.4 "Intrinsische" Feldemissionsmessungen an Niobkathoden	87

3.2.5 Heizeffekte	92
3.2.6 Switch On	94
4. Feldemissionsmessungen an CVD-Diamantfilmen	97
4.1 "Parasitäre" Feldemission	97
4.1.1 Herstellung der Filme	97
4.1.2 Feldemissionsmessungen und Emitteranalyse	98
4.2 "Intrinsische" Feldemissionsmessungen	107
4.2.1 Die "intrinsische" Feldemission von CVD-Diamant	107
4.2.2 Variation der Depositionsbedingungen	108
4.2.3 Nachträgliche Behandlungen	111
4.2.4 Analyse der strukturellen und morphologischen Eigenschaften	114
4.2.5 Diskussion zum Emissionsmechanismus	118
4.3 Diamantbeschichtete Mikrostrukturen	120
4.3.1 Herstellung und Behandlung	120
4.3.2 Lokale und integrale Feldemissionsmessungen	121
Zusammenfassung	132
Danksagung	137
Anhang	138
Literaturverzeichnis	143

Verwendete Formelzeichen, Abkürzungen, Konstanten

a	Abschirmradius
A	$1,54 \cdot 10^{11}$ (Konstante in der FN-Gleichung, [10^{-17} A eV/V ²])
a_B	Bohr-Radius
Abb.	Abbildung
AES	Augerelektronenspektroskopie
AMLCD	Aktiv-Matrix LCD
b	Achsenabschnitt (FN-Plot), Breite
B	6830 (Konstante in der FN-Gleichung, [$MV/(m eV^{3/2})$])
BAG	Bayard-Alpert-Röhre (Bayard Alpert Gauge)
BCP	Buffered Chemical Polishing
BEN	Bias-Bekeimung (Bias Enhanced Nucleation)
B_c, B_0	Bindungsenergie, Sublimationsenergie
BL	Bildladung
C	10246 (Konstante bei $j_{tot}(W)$, [$MV/(m eV^{3/2})$])
CCD	Charge Coupled Device
CEBAF	Continous Electron Beam Accelerator Facility
CERN	Europäische Organisation für Kernforschung
CRT	Elektronenröhre (Cathode Ray Tube)
CSEM	Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA
CVD	Chemical Vapor Deposition
d	Dicke (Isolatorschicht), Abstand (Adsorbat, Elektroden), Strecke
D, D_{ij}, D_{FN}	Tunnelwahrscheinlichkeit
DC	Gleichstrom (Direct Current)
DESY	Deutsches Elektronensynchrotron
DLC	Diamond-like Carbon
e	Elementarladung
E, E_0, E_{on} ,	elektrische Feldstärke (allgemein, von außen angelegt, Einsatzfeldstärke,
$E_{max}, \hat{E}, E_{acc}, E_{acc,on}$,	maximale, Peak-, Beschleunigungsfeldstärke, Beschleunigungseinsatzfeldstärke,
E_{Fit}	Fitparameter bei der Beschreibung des Adsorbateinflusses)
E_p, E_{kin}	Projektilenergie, kinetische Energie
ECB	Electro Chemical Buffing (elektrochemisch-mechanisches Politurverfahren)
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
EFE	überhöhte Feldemission
ELD	Elektrolumineszenzdisplay
Extr.	Extraktorröhre
f_1, f_2	Korrekturfaktoren (Antennenmodell)
FE	Feldemission
FED	Feldemissionsbildschirm (Field Emission Display)
FERM	Feldemissionsrastermikroskop
<i>fnt</i>	Forschungszentrum für Mikrostrukturtechnik (Universität Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik)
FN	Fowler Nordheim
FW _{95%}	Volle Breite (Full Width) bei 95% des Maximalwertes
FWHM	Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
$h, h_{1,2}$	Höhe
HF	Hochfrequenz

HFCVD	Heizdraht CVD (Hot Filament)
HOM	High Order Mode
HPP	High Peak Power Processing
HPWR	Hochdruckwasserspülung (High Pressure Water Rinsing)
HT	Heizbehandlung (Heat Treatment)
HV	Hochspannung (High Voltage)
I	Isolator (im Zusammenhang mit MIV, MIM)
$I, I_{thr}, I_{ges}, dI, dI_{max}, I_{proc}, I_{destr}, I_{target}, I_{Fit}$	elektrische Stromstärke (allgemein, Schwellstrom, Gesamtstrom, differentieller (maximaler) Strom, Konditionierung, Emitterzerstörung, Targetstrom, Fitparameter bei der Beschreibung des Adsorbateinflusses)
IG	Ionenkanone (Ion Gun)
ITO	Indium Tin Oxide (leitend und transparent)
IZ	Ionenzerstäuberpumpe
$j, j_{max}, j_{95\%}, j_{proc}, j_{destr}$	elektrische Stromdichte (allgemein, maximale, Kernstromdichte, Konditionierung, Emitterzerstörung)
j_{tot}, j_{norm}	spektrale elektrische Stromdichte (totale, normale Verteilung)
J_{24}	Funktion bei der Berechnung von R_{ij}
k	numerische Korrekturfunktion in der FN-Gleichung im RF-Fall
k_B	Boltzmann-Konstante
KEK	Nationales Labor für Hochenergiephysik (Japan)
l	Länge
LB	Leitungsband
LCD	Flüssigkristallbildschirm (Liquid Crystal Display)
LED	Licht emittierende Diode
m	Steigung (FN-Plot)
m_e, m_p, m_t	Masse (Elektron, Projektil, Target)
M	Metall (im Zusammenhang mit MIV, MIM)
Mag	Vergrößerung (Magnification)
MAFIA	Solution of Maxwell's Equations by the Finite Integration Algorithm
MPCVD	Mikrowellenplasma CVD
N	Besetzungszahl, Anzahl
NEA	Negative Elektronenaffinität
N_d, N_t	Donatoren-, Trapdichte
p	Druck
PC	Personal Computer
PD	Plasmadisplay
P_{FE}, P_0	Verlustleistung (durch Beschleunigung emittierter Elektronen, Resonatorwand)
PM	Photomultiplier
ptp_i	peak to peak-Abmessung für das Element i
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Q_0	unbelastete Güte
r, r_{eff}, r_K	radiale Koordinate bei Zylinderkoordinaten oder Radius (allgemein, effektiver), Krümmungsradius
R_{ij}	Verstärkungsfaktor der Tunnelwahrscheinlichkeit
RF	Radio Frequency
RRR	Restwiderstandsverhältnis (Residual Resistance Ratio)
$R, R_{exp}, R_{theo}, R_{rast}$	Abtragungsrate (allgemein, experimentell, theoretisch, gerastert)
S_n	Funktion zur Berechnung des Thomas-Fermi-Wirkungsquerschnittes

$S, S_0, S_{\text{geo}}, S_{\text{FN}}$	effektiv emittierende Fläche
SE	Sekundärelektronen
SEM	Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope)
t	$t(y)$, eine der Nordheim-Funktionen
t	Zeit
T, T_S	Temperatur, Substrattemperatur
T_0	Periodendauer
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TESLA	TeV Superconducting Linear Accelerator
TFT	Dünnschicht-Transistor
TJNAF	Thomas Jefferson National Accelerator Facility
TMP	Turbomolekularpumpe
TTF	TESLA Test Facility
TV	Fernsehen (Television)
U, U_B	elektrische Spannung, Beschleunigungsspannung
UHV	Ultrahochvakuum
UPWR	Ultra-Reinstwasserspülung (Ultra-Pure Water Rinsing)
UV	Ultraviolett
v	$v(y)$, eine der Nordheim-Funktionen
V	Vakuum (im Zusammenhang mit MIV, MIM)
V, V_a, V_R	Potential (allgemein, Adsorbat, Potentialtopf)
VB	Valenzband
VFD	Vakuumfluoreszenzdisplay
VL	Vakuumlevel
VP	Vorpumpe
w	Energiedichte oder halbe Breite des Potentialtopfes
$W, W_f, W_{\text{max}}, W_{\text{res}}$	Energie (allgemein, Fermi-Energie, maximale, Resonanzenergie)
x, y, z	Ortskoordinaten
y	Variable der Nordheimfunktionen
Y	Sputtering Yield
Z_p, Z_t	Kernladungszahl (Projektil, Target)
a	Funktion bei der Berechnung von Y
a_g	Anoden-Geometriefaktor
b, b₀, b_{geo}, b_{1,2}, b_{FN}	Feldüberhöhungsfaktor
g	Ionisationsvermögen
δ	δ -Funktion
$\Delta \dots$	Änderung von ...
Δ_W	Energieverschiebung
ϵ_0, ϵ	Dielektrizitätskonstante, relative
q, q_s, J	Adsorbatbedeckung, Stufenfunktion, Einfallswinkel oder halber Öffnungswinkel
l, l_c	Dicke der Verarmungszone, Potentialstärke
L	materialspezifische Konstante bei der Berechnung von Y
n_{1,2}, \tilde{n}	Funktionen bei der Berechnung von R_{ij} , Wellenzahl
r	spezifische Dichte
\sum_a^b	Summe von a bis b
F, F₀	Austrittsarbeit
c	Elektronenaffinität

Ψ	Wellenfunktion
ω	Kreisfrequenz
ϵ	Thomas-Fermi-Energieeinheit
\hbar	Drehimpulsquantum
\emptyset	Durchmesser

Einleitung

Von ungeheizten Metalloberflächen tritt bei elektrischen Feldstärken der Größenordnung GV/m ein meßbarer Strom von Elektronen aus. Erste dokumentierte Experimente zu dieser sogenannten Feldemission wurden vor etwa 100 Jahren von R. W. Wood durchgeführt [1]. Mit Hilfe der Quantenmechanik gelang R. H. Fowler und L. Nordheim 1928 eine korrekte theoretische Beschreibung der Feldemission idealer Metalloberflächen (FN-Theorie) [2, 3]. Klassisch läßt sich diese nicht beschreiben, da die Elektronen im Gegensatz zur Glühemission die Oberflächenpotentialbarriere nicht überwinden, sondern durchtunneln. An reinen, gut zu präparierenden Wolframspitzen konnte die FN-Theorie mit Hilfe des von E. W. Müller entwickelten Feldemissionsmikroskopes [4] experimentell bestätigt werden [5, 6].

Auf großflächigen (cm^2) Metallelektroden ergab sich prinzipiell auch die nach der FN-Theorie erwartete Abhängigkeit zwischen Strom und elektrischer Feldstärke, allerdings bei bis zu 1000-fach geringeren elektrischen Feldern [7-9]. Diese sogenannte überhöhte Feldemission tritt nur lokal an einzelnen Stellen großflächiger Kathoden auf. Mikroskopische Untersuchungen haben kleine ($\approx \mu\text{m}$) Partikel und andere Oberflächendefekte (z. B. Kratzer) als Verursacher der überhöhten Feldemission identifiziert [10]. Über die Jahre wurden dazu auf der Basis zahlreicher experimenteller Daten unterschiedliche physikalische Mechanismen kontrovers diskutiert, angefangen von einer geometrischen Feldüberhöhung durch metallische Mikrospitzen [11, 12] bis hin zu Mechanismen, die auf der Anwesenheit isolierender Materialien mit speziellen elektronischen Eigenschaften beruhen [13, 14].

Zur Untersuchung der Feldemission unterschiedlicher Kathodenmaterialien wurde in Wuppertal zwischen 1989 und 1993 ein speziell konstruiertes Feldemissionsrastermikroskop in ein konventionelles Oberflächenanalysesystem integriert [15]. Mit dieser Anlage, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit einer feinfokussierenden Ionenkanone erweitert werden soll, können Feldemissionseigenschaften mit hoher räumlicher Auflösung ($\sim \mu\text{m}$) bestimmt und in Verbindung mit Morphologie und chemischer Zusammensetzung gebracht werden. Somit war es in einer früheren Wuppertaler Dissertation möglich, einen deutlichen Fortschritt im Verständnis der überhöhten Feldemission zu erzielen [16]. Durch die konsequente Anwendung des Modells feldüberhöhender Mikrospitzen, wobei nach einer Idee von M. Jimenez auch die Unterstruktur der Partikel berücksichtigt wurde [17], konnte die Emission von Partikeln auf einer geheizten Niobprobe im wesentlichen erklärt werden. Auf der Anwesenheit isolierender Materialien beruhende Emissionsmechanismen konnten durch Bedampfen der Probe mit einer dünnen Goldschicht ausgeschlossen werden. Ungeklärt blieb allerdings der physikalische Mechanismus, der unter anderem zu einer unerwarteten Korrelation zwischen den FN-Parametern instabiler Emitter und zu unrealistisch hohen Werten in den aus dem Strom-Feld-Verhalten ermittelten Emissionsflächen führt. Derartige

Diskrepanzen zwischen Modell und Messung wurden auf den Einfluß von Adsorbaten zurückgeführt und konnten bisher aber lediglich empirisch beschrieben werden. Diese offenen Fragestellungen, sowie Untersuchungen zum Emissionsmechanismus von Emittlern nach naßchemischer Präparation und von emittierenden mechanischen Defekten gehören zu den wesentlichen Bestandteilen dieser Arbeit.

In der Hochspannungsvakuumisolation tritt die überhöhte Feldemission als unerwünschter Effekt auf [18] und in supraleitenden Beschleunigungsresonatoren, die beispielsweise am DESY, TJNAF oder CERN eingesetzt werden, stellt sie trotz hohen Präparationsaufwandes [19] und der Anwendung von Konditionierungsverfahren [20, 21] nach wie vor den dominierenden leistungsbegrenzenden Verlustmechanismus dar [22]. Zur Reduktion oder Vermeidung der überhöhten Feldemission ist daher die Entwicklung neuer bzw. die Verbesserung bestehender Oberflächenpräparationsverfahren von großer Bedeutung. Für Proben mit einer Fläche von $\sim 1 \text{ cm}^2$ erreicht man mit verbesserten naßchemischen Präparationsverfahren bereits Emitterdichten von weniger als $0,6 \text{ cm}^{-2}$ [15]. Eine Umsetzung dieser Methoden auf kompliziert geformte und vergleichsweise unhandliche mehrzellige Resonatoren ist jedoch schwierig und zum Teil nicht realisierbar. Deshalb beschäftigt sich die vorliegende Arbeit auch mit der Untersuchung von Niobproben, die eingebaut in die Koppleröffnungen von TESLA-Resonatoren die für diese Strukturen typische naßchemische Präparation und Montagemaßnahmen erfahren haben. Die Analyse der Feldemissionsbelastung und der Emittler soll den momentanen Stand der Präparation an der TTF reflektieren und Erkenntnisse über Ursachen, Art und Eigenschaften der typischen Emittler liefern. Die Durchführung dieser Studien erfolgte im Rahmen der TESLA-Kollaboration, die derzeit am DESY einen Testbeschleuniger für den geplanten "TeV Superconducting Linear Accelerator" errichtet.

In Kooperation mit der TJNAF wurden Metallproben hergestellt, die nach einem speziellen Politurverfahren eine extrem geringe Reustraughigkeit aufwiesen. Eine Analyse dieser Proben soll eine mögliche Alternative zur herkömmlichen chemischen Politur evaluieren und die Rolle der Oberflächenrauhigkeit für den Präparationserfolg klären.

Gerade bei hohen Beschleunigungsfeldstärken ($\geq 25 \text{ MV/m}$), wie sie in zukünftigen Teilchenbeschleunigern angestrebt werden [23], ist trotz verbesserter Präparationsverfahren das Risiko der Anwesenheit von Emittlern immer gegeben. Um in diesen Fällen einen Resonator nicht erneut einer aufwendigen und mit Materialverlust verbundenen naßchemischen Präparation unterziehen zu müssen, versucht man Emittler durch Konditionierungsverfahren zu zerstören [20, 21]. Diese Verfahren sind aber nicht immer wirksam und bergen Risiken, weshalb für deren Verbesserung die Kenntnis der mikroskopischen Abläufe und der Belastbarkeit der Emittler von großem Vorteil wäre. In Resonatoren ist weder eine gezielte Belastung einzelner Emittler noch eine eindeutige mikroskopische Diagnose möglich. Durch die Belastung von Emittlern mit hohem Strom und durch

den Beschuß mit Ar-Ionen soll deshalb die Wirkung von Konditionierungsverfahren im Feldemissionsrastermikroskop nachempfunden und detailliert untersucht werden.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt einem völlig neuen Aspekt, den gezielten Einsatz der Feldemission für Elektronenquellen. Die Grundlagen für die Entwicklung von Feldemissionskathoden, welche die geometrische Feldüberhöhung von Mikrospitzen nutzen, stammen von C. Spindt [24]. Eine große Dynamik auf diesem Gebiet der Vakuummikroelektronik begann sich Ende der 80-er Jahre zu entwickeln. Die möglichen Einsatzgebiete für solche Elektronenquellen reichen von Feldemissionsbildschirmen [25] über Mikrowellenverstärker [26] bis hin zu elektronischen Bauelementen [27] für hohe Leistungsanforderungen.

Nachdem 1991 erstmals eine äußerst starke Feldemission ($\sim \text{V}/\mu\text{m}^*$) von CVD-Diamantfilmen gemessen wurde [28], begann weltweit eine rege Forschungsaktivität auf dem Gebiet der Elektronenemission von Diamant- oder diamantartigen Filmen. Aufgrund der hervorragenden und einzigartigen experimentellen Möglichkeiten, die das Wuppertaler Feldemissionsrastermikroskop bietet, sollen im Rahmen dieser Arbeit damit erstmals Untersuchungen zur Feldemission von CVD-Diamantfilmen vorgenommen werden. Neben anwendungsbezogenen Fragen, wie der Untersuchung der Eignung und des Potentials der Filme als "kalte Kathoden" beschäftigt sich die Arbeit auch mit den Emissionsprozessen von Diamantfilmen. Dazu soll die parasitäre und die intrinsische Feldemission in Verbindung mit morphologischen und strukturellen Eigenschaften an Filmen verschiedener Hersteller untersucht werden. Durch systematische Variation der Depositionsparameter und gezielte Nachbehandlungen soll herausgefunden werden, inwieweit die Emissionseigenschaften dadurch beeinflußt werden.

Aufgrund der außergewöhnlichen Eigenschaften von Diamant- oder diamantartigen Filmen begann man auch, leitende Mikrostrukturen damit zu beschichten [29]. Dahinter steht die Absicht, das Emissionsverhalten und die Stabilität der Kathoden zu verbessern. Deshalb sollen derartige Strukturen unter anwendungs- und grundlagenbezogenen Aspekten in dieser Arbeit ausführlich untersucht werden.

* In der Vakuummikroelektronik üblicherweise benutzte Einheit ($1 \text{ V}/\mu\text{m} \equiv 1 \text{ MV/m}$).

1. Grundlagen

Im ersten Kapitel der Arbeit werden zunächst grundlegende Theorien und Modelle zur Feldemission (FE) von Metallen und Diamantfilmen kurz vorgestellt. Dabei soll ein Überblick über den gegenwärtigen Stand in den theoretischen Beschreibungen und Interpretationen der in diesem Zusammenhang auftretenden Phänomene (z. B. Einfluß von Adsorbaten auf die FE) gegeben werden. Ferner werden Herstellung und grundlegende physikalische Eigenschaften von Diamantfilmen, sowie die technologische Relevanz der auf dem Gebiet der FE durchgeführten Forschung behandelt.

1.1 Feldemission von Metallen

1.1.1 Ideale Metalloberflächen

Die ersten Messungen der FE wurden im Jahre 1897 von R. W. Wood durchgeführt [1]. Diese und weitere in den Folgejahren gemachte Beobachtungen versuchte W. Schottky 1923 durch die Elektronenemission über die Oberflächenpotentialbarriere zu erklären, deren Höhe durch die elektrische Feldstärke reduziert ist [30]. Die für die beobachteten Emissionsströme notwendige elektrische Feldstärke liegt demnach in der Größenordnung von 10 GV/m. Diese im Vergleich zu den Experimenten hohen Feldstärken würden nach Schottky durch lokale geometrische Feldüberhöhung an Oberflächenrauigkeiten erreicht. Sowohl der erwartete Zusammenhang zwischen dem Emissionsstrom und dem elektrischen Feld als auch eine Temperaturabhängigkeit wurden jedoch experimentell nicht beobachtet [31-33].

Im Jahre 1928 folgte dann mit Hilfe der damals neuen Quantenmechanik die erste korrekte theoretische Beschreibung der Feldemission [2]. R. H. Fowler und L. Nordheim berechneten zunächst die Tunnelwahrscheinlichkeit D für ein Elektron der Energie W durch eine dreieckige Potentialbarriere, welche in vereinfachter Form die energetischen Verhältnisse einer Metalloberfläche unter anliegendem elektrischen Feld E wiedergibt (s. Abb. 1.1). Die Stromdichte j für den Feldemissionsstrom erhielten sie aus

$$j = e \int_0^{\infty} D(W) N(W) dW, \quad (1.1)$$

wobei N die von Nordheim mit Hilfe der Sommerfeld-Theorie berechnete Anzahl der Elektronen mit der Energie W , die pro Fläche und Zeit senkrecht vom Metallinnern auf die Oberfläche treffen [34], und e die Elementarladung ist. Noch im selben Jahr führte Nordheim die Berechnung der Tunnelstromdichte unter Berücksichtigung der Bildladung durch [3], die – wie in Abb. 1.1 dargestellt – zu einer Abrundung der Potentialbarriere führt:

$$V(z) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - e E z, \quad (z > 0). \quad (1.2)$$

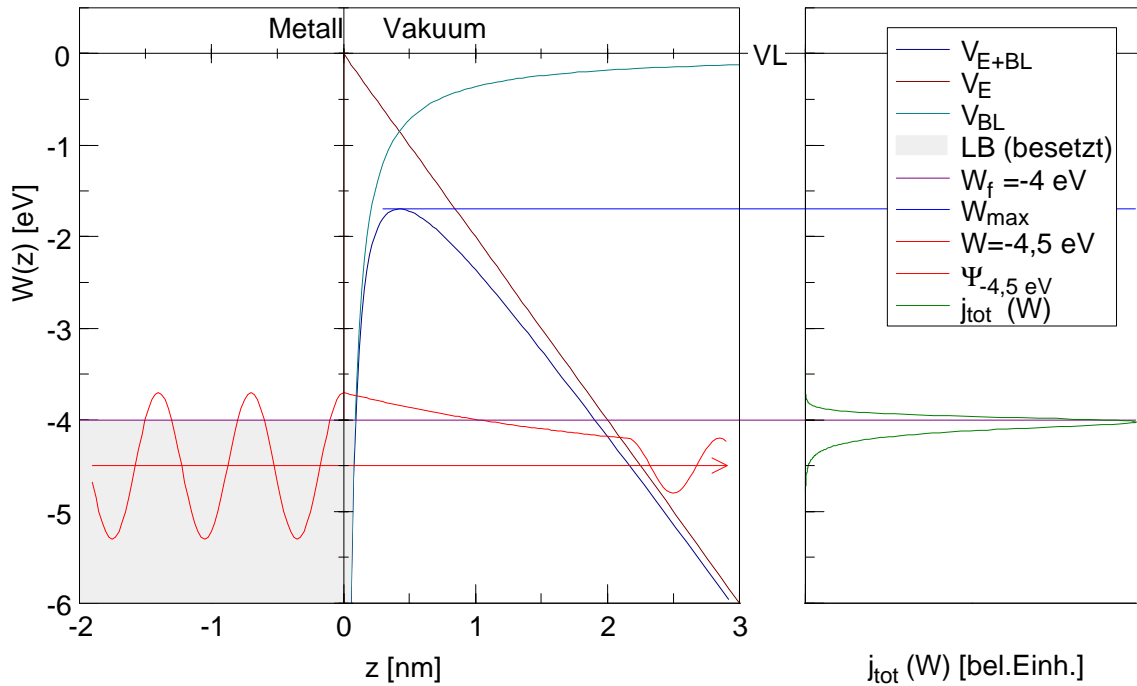


Abb. 1.1 Potentialverlauf an der Oberfläche eines Metalls bei anliegendem elektrischen Feld $E = 2000$ MV/m. Die aufgrund des Feldes dreieckige Potentialbarriere wird durch den Einfluß der Bildladung (BL) abgerundet und auf W_{\max} abgesenkt. Die Fermi-Energie W_f liegt hier um $F = 4$ eV unter dem Vakuumlevel (VL). Die Funktion $\Psi_{-4,5 \text{ eV}}$ zeigt schematisch die Wellenfunktion eines aus dem Leitungsband (LB) tunnelnden Elektrons der Energie $W = -4,5$ eV. Rechts ist das nach Formel 1.4 berechnete Energiespektrum $j_{\text{tot}}(W)$ für diese Verhältnisse bei 300 K eingezeichnet.

Hier ist z die Ortskoordinate senkrecht zur Metalloberfläche und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Für diesen Fall ergibt sich dann bei der Temperatur $T = 0$ K die sogenannte Fowler-Nordheim (FN)-Formel für die Emissionsstromdichte

$$j(E) = \frac{A E^2}{F t^2(y)} \cdot \exp\left(-\frac{B F^{3/2} v(y)}{E}\right), \quad (1.3)$$

mit j in A/cm², E in MV/m, der Austrittsarbeit F in eV und den Konstanten $A = 1,54 \cdot 10^{11}$ und $B = 6830$. Falls nicht anders erwähnt, werden die angegebenen Einheiten auch im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet. Die sogenannten Nordheimfunktionen $t(y)$ und $v(y)$ hängen von der relativen Absenkung $y = \Delta F/F$ der Potentialbarriere durch die Bildladung ab, mit $\Delta F = \sqrt{e^3 E / (4 \pi \epsilon_0)} = 3,79 \cdot 10^{-2} \sqrt{E}$. In tabellarischer Form sind diese Funktionen in [35] zu finden. Gebräuchliche Näherungen hierfür sind $t^2(y) \approx 1,1$ und $v(y) \approx 0,95 - y^2$ [24], während ohne Verwendung der Bildladungskorrektur beide Funktionen gleich eins zu setzen sind. Die FN-Theorie wurde in mehreren Untersuchungen experimentell bestätigt [5, 6, 36], es bleiben jedoch Zweifel, ob die Bildladungskorrektur uneingeschränkt gültig ist. So schlossen Ehrlich und Plummer im Jahre 1978 durch den Vergleich ihrer experimentellen Daten mit Modellpotentialverläufen auf eine Potentialbarriere, die zwischen der dreieckigen und der durch die Bildladungskraft abgerundeten verläuft [37]. Bei höheren Stromdichten

($\geq 10^6$ A/cm²) ist eine Abweichung von der FN-Theorie aufgrund einer Begrenzung des FE-Stromes durch Raumladungseffekte möglich [38].

Gleichung (1.3) wurde für den Grundzustand, d. h. für $T = 0$ K berechnet. Bei Temperaturen zwischen 0 K und $1,13 \cdot E / (t(y) \sqrt{F})$ ist die rechte Seite der Gleichung noch mit dem Faktor $2,77 \cdot T \sqrt{F} t(y) / [E \cdot \sin(2,77 \cdot T \sqrt{F} t(y) / E)]$ zu multiplizieren [35, 39], wobei hier T in K einzusetzen ist. Bei $E = 2000$ MV/m, $F = 4$ eV und $T = 300$ K ergibt das einen Korrekturfaktor von 1,15, was durch eine Reduktion der elektrischen Feldstärke um nur 0,5% kompensiert werden kann. Deshalb kann in der vorliegenden Arbeit der Einfluß der Temperatur auf die FE vernachlässigt werden.

Die stark von der Dicke des Potentialwalls abhängende Tunnelwahrscheinlichkeit und die bei nicht zu hohen Temperaturen ($T \leq 500$ °C) oberhalb der Fermi-Energie W_f schnell absinkende Besetzungsdichte der Elektronen im Metall haben für die FE ein im Vergleich zu thermischer Emission sehr schmales Energiespektrum $j(W)$ zur Folge. Bei planparalleler Anordnung von Emitter und (Loch-)Anode mißt man die normale Energieverteilung [35], d. h. das mit der zur Oberfläche senkrechten Impulskomponente verknüpfte Spektrum, während bei hemisphärischer Emitter-Anoden-Anordnung die totale Energieverteilung gemessen wird [40, 41]. Beschreiben läßt sich die totale Energieverteilung mit

$$j_{\text{tot}}(W) dW \sim \frac{E}{F^{1/2} t(y)} \frac{\exp\left(\frac{-B F^{3/2} v(y) + C (W - W_f) F^{1/2} t(y)}{E}\right)}{\exp\left(\frac{W - W_f}{k_B T}\right) + 1} dW, \quad (1.4)$$

wobei $C = 10246$ und k_B die Boltzmann-Konstante ist. Mit Hilfe von (1.4) für verschiedene Temperaturen berechnete totale Energiespektren sind in Abb. 1.2 dargestellt und – zum Vergleich – auch ein "normales" Spektrum bei 300 K. Eine Temperaturerhöhung von 0 K auf Raumtemperatur hat eine nur geringfügige Verbreiterung des Spektrums zur Folge, während bei 800 K das Spektrum deutlich verbreitert ist. Die totale Energieverteilung spiegelt die Details der Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie wider. Die bei gleicher Temperatur deutlich breitere normale Energieverteilung gibt im Gegensatz dazu eher Informationen über die Form der Potentialbarriere.

Eine Erhöhung des elektrischen Feldes bei konstanter Temperatur führt wie eine Temperaturerhöhung zu einer Verbreiterung des Spektrums, jedoch verschiebt sich das Maximum mit steigendem E zu geringeren Energien. Die Emission von Elektronen aus Zuständen unterhalb W_f führt aufgrund der Wiederbesetzung dieser Zustände durch höherenergetische Elektronen zu einer Erwärmung des Festkörpers, während die FE von Elektronen oberhalb W_f dem Kristall auf diese Weise Energie entzieht. Die Erwärmung von Emittlern durch diesen sogenannten Nottingham-Effekt ist bei praktischen Anwendungen wie z. B. Mikrospitzen bei hohen (lokalen) Stromdichten zu berücksichtigen [42-44].

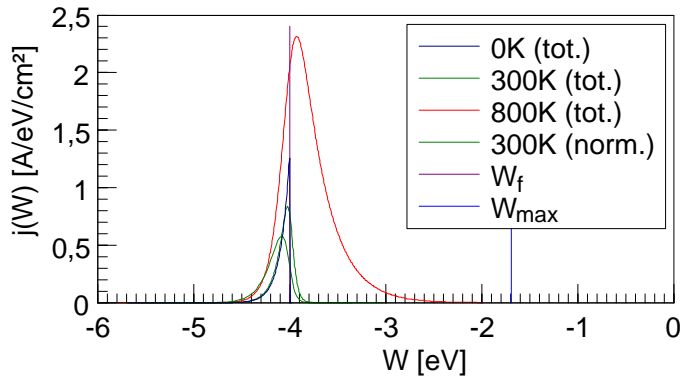


Abb. 1.2 Nach Formel (1.4) berechnete totale energetische Verteilung der emittierten Elektronen für die in Abb. 1.1 dargestellte Situation bei verschiedenen Temperaturen. Der Einfluß der Temperatur auf den Gesamtstrom, der proportional zur Fläche unter der Kurve ist, wurde dabei berücksichtigt. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte grüne Kurve das Spektrum der Energie, die mit der zur Oberfläche normalen Impulskomponente verknüpft ist, bei 300 K.

Bei der hier dargestellten Beschreibung der FE wurde vom Fermigas-Modell freier Elektronen ausgegangen, was für einen realen Festkörper eine Vereinfachung darstellt. Der Einfluß der Bandstruktur kann z. B. durch Messung der Energieverteilung der emittierten Elektronen von unterschiedlich orientierten Kristalliten experimentell beobachtet werden [41, 45]. Auf den emittierten Gesamtstrom hat diese aber keine wesentliche Auswirkung.

1.1.2 Großflächige Metallkathoden

Die oben dargestellte Theorie ist zur Beschreibung der FE reiner und ebener ("idealer") Metalloberflächen oder gut zu präparierender Metallspitzen mit bekannter Geometrie bestens geeignet. Gegenüber den theoretischen Erwartungen zeigte sich jedoch bei FE-Messungen an großflächigen Metallkathoden ein Strom I , der bei bis zu 1000-fach geringeren elektrischen Feldern E_0 einsetzte [7-10, 16]. Weiterhin stellte man fest, daß diese überhöhte Feldemission (EFE) lokal an einzelnen Stellen auftrat und im wesentlichen FN-Verhalten aufwies, d. h. $\ln(I/E_0^2)$ ist proportional zu $1/E_0$. Bereits Schottky versuchte die Diskrepanz zwischen seiner Theorie und experimentellen Ergebnissen mit lokal aufgrund unebener Oberfläche geometrisch überhöhtem elektrischem Feld zu erklären [30]. Deshalb ersetzte man in der FN-Gleichung das bei großflächigen Kathoden angelegte makroskopische elektrische Feld E_0 durch ein mikroskopisch um einen Faktor b_{FN} überhöhtes Feld $b_{\text{FN}} \cdot E_0$. Dieses überhöhte Feld erstreckt sich in diesem Fall natürlich nur über eine begrenzte Fläche, so daß der Strom I gewissermaßen durch eine effektiv emittierende Fläche S_{FN} fließt, also $j = I/S_{\text{FN}}$. Somit ergibt sich die b -modifizierte FN-Gleichung

$$I(E_0) = \frac{A S_{\text{FN}} b_{\text{FN}}^2 E_0^2}{F} \cdot \exp\left(-\frac{B F^{3/2}}{b_{\text{FN}} E_0}\right). \quad (1.5)$$

Setzt man eine bekannte Austrittsarbeit F , z. B. 4 eV als Mittelwert für polykristallines Nb, voraus, erhält man aus der Steigung des FN-Plots ($\ln(I/E_0^2)$ gegen $1/E_0$) den Parameter b_{FN} und aus Steigung und Achsenabschnitt den Parameter S_{FN} (FN-Analyse). Wie oben erwähnt, ist weder die Gültigkeit der Bildladungskorrektur zweifelsfrei gesichert noch sind alle Aspekte der Emissionsmechanismen völlig klar. Daher kann zur Parameterisierung der $I(E_0)$ -Kurven

Gleichung (1.5) verwendet und auf eine Anwendung der komplizierteren Bildladungskorrektur verzichtet werden. Bei deren Verwendung würde sich z. B. bei $F = 4$ eV der Wert von b_{FN} noch um ca. 5% und der von S_{FN} durch einen Quotienten 112 verringern.

Der Mechanismus der EFE von großflächigen Metallelektroden war und ist Thema vieler Diskussionen und Interpretationen und wird auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausführlich behandelt. Deshalb sind im folgenden experimentelle Ergebnisse und die wichtigsten Modelle, die das Phänomen der EFE beschreiben sollen, kurz zusammengefasst.

a) Geometrische Feldüberhöhung durch Mikrospitzen

Historisch gesehen beruhen die ersten Versuche zur Beschreibung der EFE auf der geometrischen Feldüberhöhung [11, 12]. Dieser Mechanismus ist bei vorhandenen metallischen Vorsprüngen zweifellos wirksam und wurde von zahlreichen Autoren analytisch oder numerisch für verschiedene einfache Geometrien quantifiziert. So überhöht z. B. nach [46] ein kugelförmig mit dem Radius r_K abgeschlossener Kegelstumpf der Höhe h mit dem Öffnungswinkel $2 \cdot J$ auf einer ebenen Fläche ein homogenes elektrisches Feld E_0 an seiner Spitze um

$$\mathbf{b}_{geo} = \frac{h}{r_K} + 3 \cos J. \quad (1.6)$$

Ein von einer Halbkugel mit Radius r_K bedeckter Zylinder der Höhe h besitzt nach [47] einen Feldüberhöhungsfaktor

$$\mathbf{b}_{geo} = \frac{h}{r_K} + 2. \quad (1.7)$$

Ein hypothetisch konstant über die Fläche S_{geo} anliegendes elektrisches Feld $\mathbf{b}_{geo} \cdot E_0$ führt zum gleichen Gesamtmissionsstrom, der sich im realen Fall mit $E_{max} = \mathbf{b}_{geo} \cdot E_0$ bei seitlich stetig abfallendem Feld ergibt. Zur Abschätzung effektiven Emissionsfläche S_{geo} wurden mit dem Programm MAFIA [48] Feldverteilungsrechnungen durchgeführt. Die oberen Bilder von Abb. 1.3 zeigen den sich ergebenden Potentialverlauf, wenn man die dargestellten Metallstrukturen in ein homogenes elektrisches Feld bringt. Mit Hilfe der FN-Formel (1.3) kann man dann, wie in den unteren Diagrammen der Abbildung zu sehen, aus dem Verlauf des elektrischen Feldes entlang der Metalloberfläche den radialen Verlauf der Stromdichte berechnen. Die Integration über die Fläche ergibt den Gesamtstrom $I_{ges} = j_{max} \cdot S_{geo}$. Division durch die Stromdichte j_{max} im Bereich maximalen Feldes führt somit zu S_{geo} . Liegt also bis zur Radialkomponente

$$r_{eff} = \sqrt{r_K^2 - \left(r_K - \frac{S_{geo}}{2 \mathbf{p} r_K} \right)^2} \quad (1.8)$$

das um b_{geo} überhöhte Feld an ($E(r > r_{\text{eff}}) = 0$), fließt der Gesamtstrom I_{ges} . Für den mit der Halbkugel bedeckten Zylinder bzw. Kegelstumpf im obigen Beispiel ergibt sich für $I_{\text{ges}} = 5\text{ nA}$ ein r_{eff} von $0,33\ \mu\text{m}$ bzw. $0,38\ \mu\text{m}$.

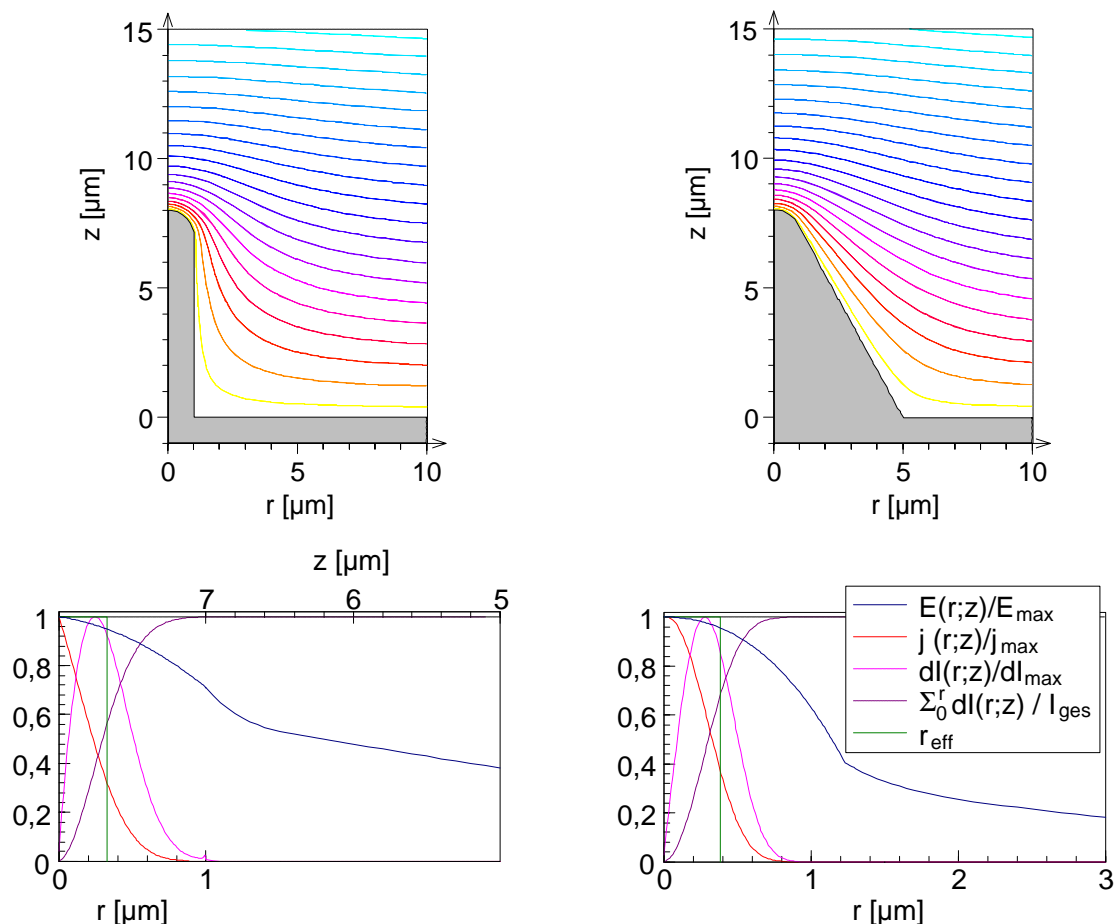


Abb. 1.3 Berechnung der elektrostatischen Feldverteilung und der FE-Eigenschaften eines mit einer Halbkugel (Radius $r_K = 1\ \mu\text{m}$) bedeckten Zylinders (links) bzw. Kegelstumpfes (rechts) der Höhe $h = 8\ \mu\text{m}$. Die oberen Bilder zeigen die mit dem Programm MAFIA [48] berechneten Äquipotentialflächen um diese Geometrien, die in ein ursprünglich homogenes elektrisches Feld plaziert wurden. In den unteren Diagrammen sind der Verlauf des elektrisches Feldes E und der mit Hilfe der FN-Gleichung ($F = 4\ \text{eV}$, ohne BL) berechneten Stromdichte j für $E_{\text{max}} = 2840\ \text{MV/m}$ bzw. $2805\ \text{MV/m}$ entlang der Metalloberfläche dargestellt. Integriert man über die Fläche, erhält man den Gesamtstrom I_{ges} und aus der Division durch j_{max} die durch r_{eff} charakterisierte effektiv emittierende Fläche.

Ende der 70-er Jahre wurde damit begonnen, andere Modelle zur Erklärung der EFE zu entwickeln. Einer der Gründe dafür war, daß die aus $I(E_0)$ -Messungen gewonnenen FN-Parameter auf Geometrien schließen ließen, wie sie in elektronenmikroskopischen Untersuchungen oft nicht oder meist nur nach Entladungen zu finden waren [49-53]. So ergäben z. B. $b_{\text{FN}} = 150$ und $S_{\text{FN}} = 10^{-8}\ \text{cm}^2$ nach Formeln (1.7) und (1.8) unter der Annahme, daß $r_{\text{eff}} \approx 0,33r_K$, einen von einer Halbkugel mit Radius $r_K \approx 1,69\ \mu\text{m}$ bedeckten Zylinder der Höhe $h \approx 250\ \mu\text{m}$. Die Abwesenheit solcher drahtförmigen Strukturen und die Tatsache, daß an den Emissionsstellen meist mikrometergroße metallische Partikel, Kratzer und andere Defekte gefunden wurden, führten zu einer Weiterentwicklung des Modells der geometrischen

Feldüberhöhung durch M. Jimenez et al. [17]. Befindet sich nämlich im geometrisch um $\mathbf{b}_{\text{geo},1}$ überhöhten Feld einer Mikrostruktur der Höhe h_1 eine weitere kleinere Struktur der Höhe h_2 , die das elektrische Feld um einen Faktor $\mathbf{b}_{\text{geo},2}$ überhöht, ergibt sich an der Spitze der kleineren Struktur ein resultierender Feldüberhöhungsfaktor $\mathbf{b}_{\text{geo},1+2} \leq \mathbf{b}_{\text{geo},1} \cdot \mathbf{b}_{\text{geo},2}$. Mit Hilfe der Daten von Referenz [17] und eigener Feldverteilungsrechnungen erstellte N. Pupeter empirisch eine Formel zur Berechnung des resultierenden Feldüberhöhungsfaktors überlagerter Mikrostrukturen [16, 54]. Demnach ist

$$\mathbf{b}_{\text{geo},1+2} = \mathbf{b}_{\text{geo},1} \left\{ 2 + (\mathbf{b}_{\text{geo},1} - 2) \cdot \exp \left[-1 \cdot \left(\mathbf{b}_{\text{geo},1} \frac{h_2}{h_1} \right)^{1,2367 - 0,0285 \mathbf{b}_{\text{geo},1}} \right] \right\}, \quad (1.9)$$

die effektiv emittierende Fläche wurde aus dem Krümmungsradius der oberen Struktur mit $S_{\text{geo}} = r_2^2 \pi$ abgeschätzt. Untersuchungen an einer chemisch polierten und anschließend bei 400 °C im Vakuum geheizten Niobprobe zeigten eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen aus FN-Analysen bestimmten \mathbf{b}_{FN} und \mathbf{b}_{geo} , die mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und den Formeln (1.6) und (1.9) bestimmt worden waren. Geometrisch abgeschätzte Emissionsflächen S_{geo} und S_{FN} stimmten jedoch meist nicht überein.

Es hat sich also gezeigt, daß das \mathbf{b}_{geo} emittierender Partikel ausreicht, um deren Emissionsstärke zu erklären. Gegen einen rein geometrisch bedingten Emissionsmechanismus sprechen jedoch stark streuende und unrealistisch hohe Werte von S_{FN} , eine unerwartete Korrelation zwischen \mathbf{b}_{FN} und S_{FN} und "Switching"-Phänomene, d. h. plötzliches Einsetzen eines FE-Stromes bei ansteigendem elektrischen Feld ("Switch On") oder zum Teil reversible Sprünge zwischen verschiedenen Emissionszuständen [16, 54, 55]. Weiterhin wurde beobachtet, daß beim Heizen von Nb-Proben im Vakuum bei Temperaturen zwischen 200 °C und 800 °C bereits auf der Oberfläche vorhandene Partikel unabhängig von der vorherigen Präparation zu EFE aktiviert werden, während Heizen oberhalb 1200 °C zu einer Deaktivierung führt [10, 15, 16, 56-58]. Diese Heizexperimente wurden meist in einer Elektronenstrahlheizstation durchgeführt, aber auch resistives Heizen von Nb-Proben in einem Resonatorofen führte zu einer Aktivierung, allerdings in geringerem Maße [58, 15]. Was nun bei diesen Heizexperimenten hinsichtlich des Mikrospitzenmodells Rätsel aufgibt, ist die Beobachtung, daß bei mehreren Zyklen von Aktivierung und Deaktivierung immer neue Partikel aktiviert werden, jedoch mit auf Dauer abnehmender Zahl. Schwer zu erklären sind hier auch die nur durch R. E. Hurley und Mitarbeiter festgestellte Emission von Licht [59, 60], sowie anomal verbreiterte und verschobene Energiespektren [61, 62], was auf die Beteiligung isolierender oder halbleitender Materialien schließen ließe. Weitere gängige Emissionsmodelle, die eines oder mehrere der zuletzt genannten Phänomene erklären sollen, werden im folgenden vorgestellt.

b) Das Metall-Isolator-Vakuum-Modell

Das von R. V. Latham und Mitarbeitern entwickelte Modell setzt die Anwesenheit eines geeigneten isolierenden Materials (z. B. Oxide) auf der Kathodenoberfläche voraus [13]. Bringt man, wie in Abb. 1.4 dargestellt, einen Isolator (I) oder Halbleiter mit einem Metall (M) in Kontakt, kommt es für den Fall, daß die Austrittsarbeit des Metalls F_M größer als die des Isolators F_I ist, zur Ausbildung eines Schottky-Kontaktes [63]. Während die Höhe der Barriere durch die Austrittsarbeiten bzw. Elektronenaffinität c der Materialien bestimmt ist, beeinflussen Dotierungen die Breite I einer sich ausbildenden positiv geladenen Verarmungszone und somit die Dicke der Schottky-Barriere. Das Anlegen eines elektrischen Feldes senkt bzw. neigt die Energiebänder des Isolators nach unten. Die Barriere am MI-Kontakt kann dadurch so dünn werden, daß Elektronen vom Leitungsband des Metalls ins Leitungsband des Isolators tunneln. Dort erfolgt der Transport zur Isolator-Vakuum-Grenzschicht, bei der sich ein entartetes Elektronengas und darüber eine hohe Konzentration heißer Elektronen bildet. Diese werden teils über die dort sehr niedrige Oberflächenpotentialbarriere teils durch diese hindurch ins Vakuum (V) emittiert. Die beschriebenen Verhältnisse, wie in Abb. 1.5 zu sehen, stellen sich allerdings nur lokal ein [13], weshalb man in diesen Fällen von Leitungskanälen spricht.

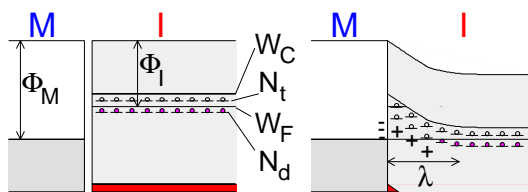


Abb. 1.4 Die Kontaktierung eines Metalles mit einem Isolator führt im Falle $F_M > F_I$ zur Ausbildung einer Schottky-Barriere. Eine höhere Donatorkonzentration N_d vermindert die Breite I der Verarmungszone und somit die Dicke der Barriere. N_t ist die Konzentration der Haftstellen (Traps). Dabei handelt es sich um unbesetzte, elektrisch neutrale Zustände zwischen Fermi-Energie W_F und Leitungsbandunterkante W_C [63].

Mit diesem Modell können verschiedene Phänomene erklärt werden. Zur Bildung der zur Emission führenden Verhältnisse ist erst ein gewisses elektrisches Feld erforderlich ("Switch On") [13]. Das Ein- und Ausschalten beieinanderliegender Emissionsstellen ("Sub-Emitter") kann "Switching-Phänomene" verursachen [64]. Die "nicht-metallischen" Energiespektren werden in diesem Modell quantitativ erklärt und auch Lumineszenzerscheinungen können im MIV-Modell aufgrund von Streuprozessen nachvollzogen werden. Nicht-lineares FN-Verhalten wie z. B. eine Begrenzung des Stromes bei höheren Strömen oder Feldern erklärt Latham mit einem Übergang im strombegrenzenden Mechanismus. Wie bereits 1968 von J. G. Simmons beschrieben, könnte bei höheren Strömen die Leitung durch das Isolatorinnere den Strom begrenzen und ein Übergang zu einer durch den Poole-Frenkel Effekt bestimmten $I(E_0)$ -Kennlinie stattfinden [65]. In diesem Fall wäre $j \sim E_0 \exp(\sim E_0^{1/2})$ [63, 65]. In die Proportionalitätskonstanten gehen neben der Temperatur Materialeigenschaften des Isolators wie z.B. Dielektrizitätskonstante, Energie und Konzentration von Donatoren und Haftstellen ein. Die beim Heizen von Niobproben beobachtete Aktivierung von Partikeln könnte im

Rahmen des MIV-Modells durch eventuell vorhandene Isolatoren erklärt werden, deren Eigenschaften durch Segregation und Diffusion von Fremdelementen entsprechend verändert werden.

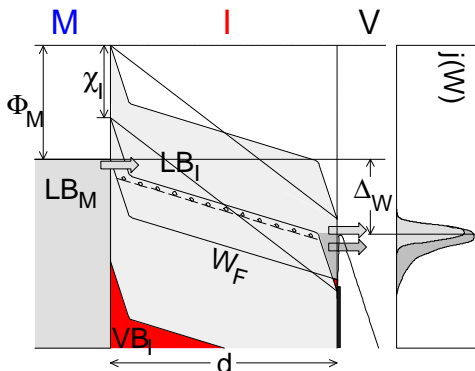


Abb. 1.5 Energetische Verhältnisse eines emittierenden Leitungschanals in einem Metall-Isolator-Vakuum-System, wie er im MIV-Modell von R. V. Latham gefordert wird [13]. Die Indizes "M" und "I" stehen für "Metall" und "Isolator", "LB" bzw. "VB" sind das Leitungs- bzw. das Valenzband. Das Energiespektrum der emittierten Elektronen ist gegenüber dem Fermi-Level des Metalls um D_W verschoben.

Experimentell wurde unter anderem an mit Epoxidharz beschichteten Wolframspitzen gezeigt, daß MIV-Systeme verstärkte FE zeigen können und daß auch viele der im Modell vorhergesagten Phänomene hier tatsächlich auftreten [66, 67]. Das beantwortet aber noch nicht die Frage, welche Rolle das MIV-Modell für "parasitäre" Emitter, also emittierende Partikel, Kratzer und Entladungskrater, auf großflächigen Metallelektroden, insbesondere auf Niob spielen. Bei Elementanalysen an emittierenden Partikeln wurden im wesentlichen metallische Bestandteile gefunden. Es wurde auch nie EFE von Partikeln beobachtet, die bei der Beobachtung im Rasterelektronenmikroskop (SEM) Aufladungserscheinungen zeigten, d. h. isolierenden oder isoliert liegenden Partikeln [10, 15, 16]. Auf Niob befindet sich im allgemeinen eine leitende NbO- (ca. 1 nm) und darüber eine isolierende Nb₂O₅-Schicht (ca. 6 nm) [68, 69]. Diese ist jedoch als potentieller Isolator deutlich dünner als die im MIV-Modell geforderte Schichtdicke von ca. 0,1 bis 1 µm und würde – wie folgende Abschätzung zeigt – nicht zu einer Emission bei niedrigen Feldstärken führen. Sieht man davon ab, daß die NbO-Schicht sehr dünn ist, wäre die Bildung eines Schottky-Kontaktes möglich, da die Austrittsarbeit von Nb₂O₅ ca. 4,4 eV und die von NbO etwa 6,5 eV beträgt [69-71]. Die Leitungsbandunterkante von Nb₂O₅ liegt ca. 1 eV über dessen Fermi-Energie [69], woraus sich eine Schottky-Barrierenhöhe von ca. 3,1 eV ergeben würde. Selbst bei Annahme einer extrem dünnen Verarmungszone müßte die Leitungsbandkante des Nb₂O₅, die sich ohne äußeres elektrisches Feld auch 1 eV oberhalb des Fermi-niveaus von NbO befindet, innerhalb von 6 nm um mindestens 1 eV abgesenkt werden, wozu ein äußeres elektrisches Feld $E_0 \geq \epsilon \cdot 1 \text{ V} / 6 \text{ nm} = \epsilon \cdot 167 \text{ MV/m}$ nötig wäre. FE-Messungen an *in situ* erzeugten Kratzern auf Nb zeigten, daß Oxidbildung neben einer zunehmenden Streuung der Einsatzfeldstärken eher zu einer Abschwächung der Emission führte [17]. Schließlich konnte in einem Experiment, bei dem emittierende Partikel auf einer naßchemisch und anschließend bei 400 °C geheizten Nb-Probe mit einer dünnen Goldschicht bedampft wurden, eine vorwiegend durch ein MIV-System bestimmte EFE ausgeschlossen werden [16].

c) Das Antennen- oder Metall-Isolator-Metall-Modell

Dieses Modell setzt in Übereinstimmung mit zahlreichen experimentellen Befunden die Existenz eines leitenden Partikels am Emissionsort voraus. Dieses Partikel der Höhe h ist im Antennenmodell durch eine Isolatorschicht der Dicke d von der Kathode getrennt. Ein makroskopisch homogenes elektrisches Feld kann im Isolator unter dem Partikel überhöht sein, da ein Teil der Potentialdifferenz, die bei Abwesenheit des Partikels über die Strecke h abfallen würde, über die Isolatorschicht abfällt. Die Stärke dieser Feldüberhöhung wurde mit Hilfe von MAFIA [48] für unterschiedliche Geometrien und Dielektrizitätskonstanten berechnet. In Abb. 1.6 sind Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt. Die Feldüberhöhung hängt außer von h und d im wesentlichen von der Form des Partikels und der Dielektrizitätskonstanten des Isolators ab. Für $h \gg d$ läßt sich der Feldüberhöhungsfaktor ausdrücken durch

$$\mathbf{b} = f_1 \cdot h/d \cdot f_2 / \epsilon . \quad (1.10)$$

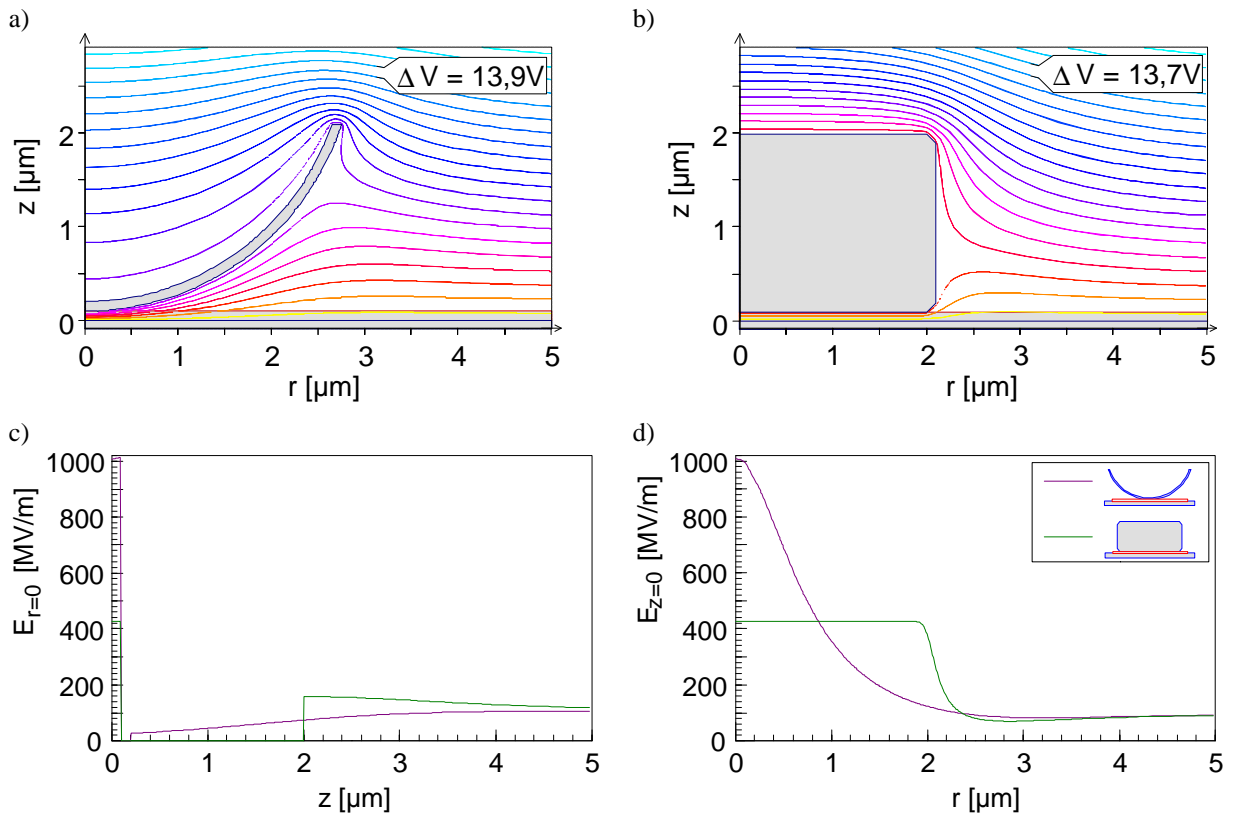


Abb. 1.6 Mit MAFIA [48] in Zylindersymmetrie berechneter Potentialverlauf um ein blattartiges (a) und um ein zylinderförmiges (b) Metallpartikel in einem homogenen elektrischen Feld $E_0 = 100\text{ MV/m}$. Das blattartige Partikel wurde durch ein Kugelschalensegment der Höhe $2\text{ }\mu\text{m}$, der Dicke $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und dem Außenradius $2,9\text{ }\mu\text{m}$ beschrieben. Der Zylinder hat einen Radius von $2,1\text{ }\mu\text{m}$, eine Höhe von $1,9\text{ }\mu\text{m}$ und ist an den Kanten etwas abgeschrägt. Beide Partikel sind durch einen Isolator ($\epsilon = 1$) der Dicke $0,1\text{ }\mu\text{m}$ von der Kathode getrennt. Für beide Geometrien sind der axiale (c) und der radiale (d) Feldverlauf entlang der Kathodenoberfläche dargestellt.

Der Faktor f_1 hängt von der Form des Partikels ab und berücksichtigt, daß durch die Anwesenheit des Partikels ein Teil (f_1) der Äquipotentiallinien "nach unten" und ein Teil ($1-f_1$) "nach

oben verdrängt" wird. In den berechneten Beispielen beträgt f_1 für das Kugelschalensegment 0,48 und für den Zylinder 0,22. Der Faktor f_2 hängt von der Dielektrizitätskonstanten des Isolators und von der Form des Partikels ab. Für $\epsilon = 1$ ist $f_2 = 1$, für $\epsilon > 1$ wächst f_2 mit steigendem f_1 und steigendem ϵ , da die "potentialverdrängende Wirkung" des Dielektrikums durch die Anwesenheit und die Form des Partikel beeinflusst wird. Für ein ϵ von 4 liegt f_2 bei etwa 1,5 bzw. 1,1 für das Kugelschalensegment bzw. den Zylinder.

Geht man in einer Abschätzung von einem Partikel der Höhe $h = 2 \mu\text{m}$ auf einer Isolatorschicht ($\epsilon = 5$) der Dicke $d = 20 \text{ nm}$ und einem von außen angelegten elektrischen Feld von 70 MV/m aus, erhält man gemäß Gleichung (1.10) im Isolator je nach Partikelform ein elektrisches Feld von 1010 MV/m bzw. 340 MV/m . Nach hypothetisch verlustfreiem Durchdringen des Isolators erreichen die Elektronen eine kinetische Energie von $20 \text{ eV} \cdot c_1$ bzw. $7 \text{ eV} \cdot c_1$. Die Elektronen haben somit eine mittlere freie Weglänge von etwa 5 \AA bzw. 200 \AA [72, 73]. Eine EFE nach diesem Modell erfordert somit Partikel, die trotz großer Höhe im Bereich der stärksten Feldüberhöhung äußerst dünn sind (vgl. Abb. 1.6 a), oder FE am Rand des Partikels, wo das elektrische Feld lateral allerdings sehr schnell abnimmt (vgl. Abb. 1.6 d). In diesem Fall könnte die FE am Partikel vorbei stattfinden [58] oder die Elektronen könnten seitlich am Partikel kohärent gestreut werden [74-76]. Letzteres fordern N. S. Xu und R. V. Latham, in deren MIM-Modell eine Emission über Leitungskanäle (vgl. MIV-Modell) am Rande des Partikels erfolgt [14, 77, 78]. Die Autoren erklären damit die von ihnen beobachteten sichelförmigen Emissionsbilder. Eine Schwierigkeit bei diesem Modell ist jedoch, daß bei allen anzunehmenden Konstellationen eine Aufladung des Partikels durch emittierte Elektronen zu erwarten ist, was zu einer Abschwächung oder zum Erliegen der Feldüberhöhung durch den Antenneneffekt führen würde.

In Abb. 1.6 a und b erkennt man auch, daß an der Oberfläche von metallischen Partikeln, welche nicht leitend mit der Kathode verbunden sind, ebenfalls eine geometrische Feldüberhöhung stattfindet. Falls diese für FE vom Partikel ausreichend groß ist, würde sich das Partikel durch den Elektronenverlust positiv aufladen, d. h. dessen Potential würde ansteigen. Dadurch nähme die Feldüberhöhung oben am Partikel ab, das Feld in der Isolatorschicht würde allerdings zunehmen, so daß eine FE von der Kathode zum Partikel dessen Potential wieder absenkt. Nimmt man ein Partikel mit einer Auflagefläche von $1 \mu\text{m}^2$, welches von der Kathode durch eine $0,1 \mu\text{m}$ dicke Isolatorschicht getrennt ist, ergibt sich eine Kapazität von $8,85 \cdot 10^{-17} \cdot \epsilon \text{ [F]}$. Potentialänderungen des Partikels von 1 V würden somit bei einem Strom von 1 nA innerhalb von $8,85 \cdot 10^{-8} \cdot \epsilon \text{ [s]}$ stattfinden. Nach diesem Schema wäre eine quasi-statische Emission mit Oszillationen im MHz-Bereich oder auch eine statische Emission vorstellbar. Letzteres würde bedeuten, daß sich Potentialverhältnisse einstellen, bei denen der Emissionsstrom von der Kathode zum Partikel gleich dem vom Partikel zur Anode ist. Ein

derartiger Prozeß käme allerdings auch nahezu einer EFE nach dem Mikrospitzenmodell mit geringfügig vermindertem b gleich.

Bei den in den vorangegangenen Wuppertaler Untersuchungen gefundenen Partikelemittern sprechen verschiedene Tatsachen gegen einen Emissionsmechanismus nach dem Antennenmodell. So wiesen emittierende Partikel bei Beobachtung mit dem SEM niemals Aufladungserscheinungen auf und es wurde kein Einfluß einer zusätzlichen, durch Anodisierung aufgebracht Oxidschicht auf die EFE von Niob festgestellt [15, 57, 58, 79]. Mit Gold bedampfte emittierende Partikel auf einer naßchemisch präparierten und geheizten Niobprobe veränderten ihre Emissionseigenschaften nur unwesentlich [16]. Auch von Jimenez et al. durchgeführte FE-Messungen an künstlichen Partikelemittern wiesen nicht auf einen Einfluß des Kontaktes zwischen Partikel und Kathode hin [80]. Bei all diesen Experimenten wäre allerdings ein durch den Antenneneffekt bedingter "Switch On" vorstellbar. Dabei würde aufgrund eines Durchschlages in der Isolatorschicht eine leitende Verbindung zwischen Partikel und Kathode hergestellt. Anschließend könnte eine EFE basierend auf feldüberhöhenden Mikrospitzen stattfinden.

d) Adsorbate, resonantes Tunneln

Unter realen und üblichen Bedingungen ist eine Oberfläche in den meisten Fällen noch mit Adsorbaten aus der Luft oder dem Restgas bedeckt. Selbst bei einem Druck von 10^{-10} mbar ist auf einer gereinigten Metalloberfläche bereits nach ca. einer Stunde mit einer Bedeckung von einer atomaren Monolage zu rechnen [81]. Da die FE ein oberflächensensitiver Vorgang ist, muß also auch der Einfluß von Adsorbaten berücksichtigt werden.

In der Literatur sind zahlreiche Arbeiten über FE-Untersuchungen in Verbindung mit Adsorbaten zu finden. Da Adsorbate bei Raumtemperatur sehr mobil sind, werden Instabilitäten wie Rauschen und zum Teil reversibles "Switching" zwischen verschiedenen Emissionszuständen Ad- oder Desorptionsvorgängen am Emissionsort zugeschrieben [82-84]. Diese Vorgänge können zusätzlich noch vom elektrischen Feld, vom fließenden Strom [85] und von der Oberflächenstruktur [86] abhängen. Ein weiterer für die FE wichtiger Effekt ist die Änderung der Austrittsarbeit durch Adsorbate [35, 86-90]. Erste Erklärungsversuche dieses Phänomens beruhen auf der potentialverändernden Wirkung des Dipolmomentes des Adatoms, welches durch dessen Elektronegativität oder -positivität induziert wird [35, 89, 91].

Eine Veränderung der Austrittsarbeit allein ist jedoch zur Deutung mancher Beobachtungen völlig unzureichend, oft sogar paradox. So stellten G. Ehrlich und F. G. Hudha beispielsweise bei der Adsorption von Stickstoff auf Wolfram fest, daß sich der Emissionsstrom trotz einer Reduktion der Steigung im FN-Plot – d. h. trotz einer Reduktion der Austrittsarbeit – verminderte [86]. Ähnlich klingen die Beobachtungen von W. Ermrich und A. van Oostrom. Sie stellten trotz einer Erhöhung der Austrittsarbeit einen Stromanstieg um

sechs Größenordnungen fest, nachdem sie Stickstoff auf den (013)-Ebenen von Wolfram adsorbierten und mit niederenergetischen (35 eV) Elektronen beschossen [92]. Diese Auswirkungen der Adsorption und des Elektronenbeschusses auf Austrittsarbeit und vorexponentiellen Faktor der FN-Gleichung sind im linken Diagramm der Abb. 1.7 dargestellt. Das rechte Diagramm der Abbildung zeigt die von L. Schmidt und R. Gomer an einem W-Emitter gemessene Austrittsarbeit und den FN-Vorfaktor in Abhängigkeit der mittleren Bedeckung mit Kalium [89]. Bei diesen Analysen wurden Wolframspitzen bekannter Geometrie, d. h. bekanntem \mathbf{b}_{geo} , im FE Mikroskop untersucht. Aus der Steigung $m = -BF^{3/2}/\mathbf{b}_{\text{geo}}$ des FN-Plots läßt sich dann die Austrittsarbeit bestimmen.

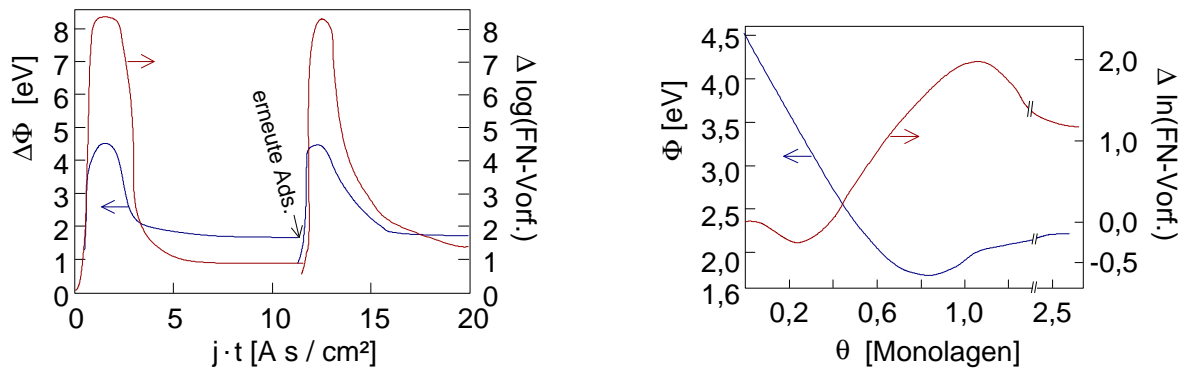


Abb. 1.7 Änderung der Austrittsarbeit und des Vorfaktors der FN-Formel durch Adsorption von Stickstoff auf Wolfram und anschließendem Elektronenbeschuß (links) [92]. Das rechte Diagramm zeigt den Verlauf der Austrittsarbeit und des FN-Vorfaktors in Abhängigkeit der mittleren K-Bedeckung θ auf W [89].

Bei parasitären Emittern auf großflächigen Metallelektroden, wie sie in Wuppertal untersucht werden, sind Geometrie, Zusammensetzung und lokale elektronische Eigenschaften experimentell schwer oder gar nicht zugänglich. Außerdem sind nicht alle Aspekte bezüglich der Emissionsmechanismen geklärt. Die Vorgehensweise bei der FN-Analyse ist deshalb, die Austrittsarbeit des Kathodenmaterials vorzugeben und daraus die Parameter \mathbf{b}_{FN} und S_{FN} zu bestimmen, die im allgemeinen nicht als wahre "Geometrie-Parameter" gesehen werden dürfen. Würde man bei den Daten von W. Ermrich und A. van Oostrom bzw. L. Schmidt und R. Gomer (s. Abb. 1.7) die Austrittsarbeit von Wolfram, $F_0 = 4,5$ eV, fest vorgeben, würden sich folgende Parameter \mathbf{b}_{FN} und S_{FN} in Abhängigkeit der wirklichen Austrittsarbeit F und der Änderung des FN-Achsenabschnitts Δb ergeben:

$$\mathbf{b}_{\text{FN}} = \mathbf{b}_{\text{geo}} \left(\frac{F_0}{F} \right)^{3/2}, \quad S_{\text{FN}} = S_{\text{geo}} \exp(\Delta b) \left(\frac{F}{F_0} \right)^3. \quad (1.11)$$

Diese sind in Abb. 1.8 in Vielfachen der Parameter der reinen W-Emitter, \mathbf{b}_{geo} und S_{geo} , dargestellt. Adsorptionsphänomene können also für deutliche Änderungen der FN-Parameter verantwortlich sein. Derartige Variationen – vor allem der S -Werte um viele Größenordnungen – wurden auch in den Wuppertaler Messungen an parasitären Emittern festgestellt [15, 16, 55, 58]. N. Pupeter konnte die mutmaßlich von Adsorbaten verursachte Änderung der

FN-Parameter mit Hilfe eines sehr instabilen Emitters empirisch beschreiben [16]. Dieser Emittor wies bei jeder der 17 hintereinander durchgeführten Messungen veränderte FN-Parameter auf, sowohl größer werdende \mathbf{b}_{FN} und kleiner werdende S_{FN} als auch umgekehrt. Es wurde angenommen, daß \mathbf{b}_{FN} durch die Wirkung der Adsorbate von \mathbf{b}_{geo} abweicht und abhängig davon auch S_{FN} von S_{geo} . Somit entstand, indem für diesen Emittor $\mathbf{b}_{\text{geo}} = 82$ und $S_{\text{geo}} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ angenommen wurden, die Funktion

$$S_{\text{FN}} = 5,58 \cdot 10^{-7} S_{\text{geo}} \exp(14,4 \mathbf{b}_{\text{geo}} / \mathbf{b}_{\text{FN}}), \quad (1.12)$$

entlang der sich die FN-Parameter bewegten [93].

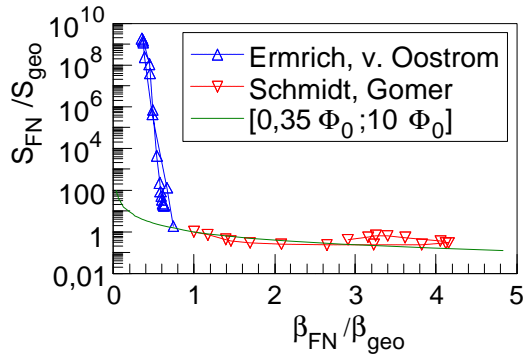


Abb. 1.8 FN-Analyse der Daten von W. Ermrich und A. van Oostrom [92] bzw. von L. Schmidt und R. Gomer [89] unter Vorgabe einer festen Austrittsarbeit $F_0 = 4,5 \text{ eV}$. Im Vergleich dazu ist die Kurve eingezeichnet, die sich bei Änderung der Austrittsarbeit zwischen $0,35 F_0$ und $10 F_0$ durch die FN-Analyse mit festem F_0 ergeben würde. Der Index "0" bezieht sich auf FE von reinem Wolfram.

Daß derartig große Änderungen insbesondere der S -Werte nicht durch eine Änderung von F allein verursacht werden können, wird auch klar, wenn man die in Abb. 1.8 eingezeichnete Variation der FN-Parameter bei Werten von F zwischen $0,35 F_0$ und $10 F_0$ betrachtet. Mehrere Autoren nahmen daher an, daß Adsorbate nicht nur die Höhe, sondern auch die Form der Potentialbarriere beeinflussen [41, 92, 94].

Diesem Problem trugen 1967 erstmals C. B. Duke und M. E. Alferieff Rechnung, indem sie in einem eindimensionalen Pseudopotential-Modell die Anwesenheit eines Adsorbates durch einen Potentialtopf der Breite $2w$ im Abstand d von der Metalloberfläche beschrieben [95]. Zusätzlich führten sie noch ein δ -Potential der Stärke I_c zur Modellierung eines abstoßenden, punktförmigen Ionenkerns ein. Sie vernachlässigten sowohl den möglichen Einfluß der Bildladungskraft als auch ein zusätzliches Potential aufgrund eines adsorbat-induzierten Dipolmomentes, welches allerdings durch Ersetzen der Austrittsarbeit durch eine effektive Austrittsarbeit berücksichtigt werden kann. Die Formel für das verwendete Potential lautete somit

$$V(z) = \theta_s(z) \{ W_f + F - eEz[\theta_s(d-w-z) + \theta_s(z-d-w)] + V_a(z)\theta_s(z-d+w)\theta_s(d+w-z) \}, \quad (1.13)$$

mit der Stufenfunktion

$$\theta_s(z) = \begin{cases} 1; & z > 0 \\ 0; & z < 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

und dem Potential des Adsorbates

$$V_a(z) = I_c \delta(z-d) + V_R. \quad (1.15)$$

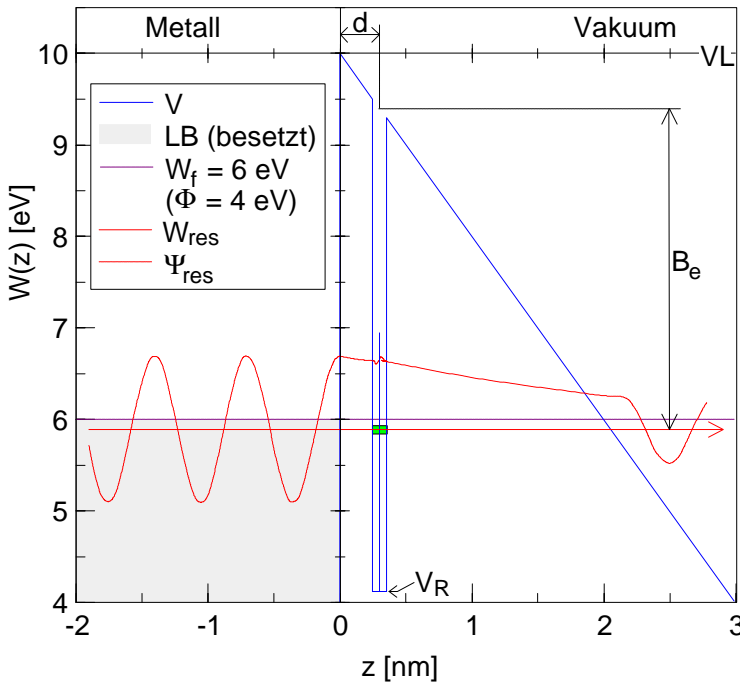


Abb. 1.9 Skizzierter Potentialverlauf $V(z)$ an einer Nioboberfläche in einem elektrischen Feld $E = 2000$ MV/m mit einem Adsorbat im Abstand $d = 3$ Å [95]. Schematisch ist auch die Wellenfunktion Ψ_{res} eines durch einen Adsorbatzustand ($B_e = 3,5$ eV) resonant tunnelnden Elektrons eingezeichnet.

Der Potentialverlauf ist in Abb. 1.9 am Beispiel von Niob ($W_f = 6$ eV [96], $F = 4$ eV) skizziert. Diese Behandlung des Problems soll die atomistische Natur der Adsorbateffekte widerspiegeln, also eine Bedeckung im Bereich einer Monolage und darunter. Durch Lösen der Schrödinger-Gleichung berechneten die Autoren die Tunnelwahrscheinlichkeit $D_{ij}(W)$, die gegenüber dem Fall einer reinen Metalloberfläche um den Faktor

$$R_{ij}(W) = \frac{D_{ij}(W)}{D_{FN}(W)}, \quad (1.16)$$

erhöht oder verringert ist. Der Index i bezieht sich auf die Berechnung des Problems mit drei unterschiedlichen Ansätzen für das Potential. Im Falle $i=1$ wurde ein anziehendes δ -Potential verwendet, d. h.

$$V_a(z) = -I \delta(z-d), \quad (1.17)$$

wobei $I = \sqrt{2\hbar B_e / m_e}$ und B_e die Bindungsenergie des Adsorbatzustandes ist. \hbar ist das Drehimpulsquantum, m_e die Ruhemasse eines Elektrons. Dieser Ansatz erwies sich als ausreichend zur Beschreibung der wesentlichen Einflüsse der Adsorbate und soll für weitere Berechnungen in dieser Arbeit angewendet werden. Im Fall $i=2$ wurde $V_a(z) = V_R$ (Potentialtopf) verwendet, im Fall $i=3$ die Gleichung (1.15). Der Index j sagt aus, ob exakt ($j=0$) oder mit einer von drei verschiedenen Näherungen gerechnet wurde. Es zeigte sich, daß $R_{12} \approx R_{10}$ ist. Deshalb können wichtige Einflüsse von Adsorbaten auf die FE durch

$$R_{12}(W) = \frac{1 + \mathbf{n}_1^2}{[1 - \mathbf{n}_2(1 - J_{24}^2)]^2 + \mathbf{n}_1^2 [1 - \mathbf{n}_2(1 + J_{24}^2)]^2} \quad (1.18)$$

beschrieben werden, wobei

$$\mathbf{n}_1 = \sqrt{\frac{W_f + F - W}{W}}, \quad (1.19)$$

$$\mathbf{n}_2 = \text{sgn}(B_e) \sqrt{\frac{|B_e|}{W_f + \mathbf{F} - W - eEd}} \quad (1.20)$$

und

$$J_{24} = \exp\left(-\frac{\sqrt{2m}}{\hbar} d \sqrt{W_f + \mathbf{F} - W}\right) \quad (1.21)$$

ist. Die Faktoren R_{12} in Abhängigkeit der Energie W sind in Abb. 1.10 mit den Parametern $W_f = 6$ eV, $\mathbf{F} = 4$ eV, $E = 2000$ MV/m und $d = 3$ Å für verschiedene B_e dargestellt. Eine Verstärkung der FN-Emission ist zu erwarten, wenn sich die Adsorbatzustände im Bereich der Fermi-Energie befinden. Besitzen die Adsorbate keinen gebundenen Zustand ($B_e < 0$ eV) oder liegt dieser nicht im Bereich des Leitungsbandes des Metalls, wird der Strom abgeschwächt. Für die Resonanzenergie W_{res} gilt $\mathbf{n}_2(W=W_{\text{res}}) = 1$ und somit ist $R_{12}(W=W_{\text{res}}) = 1/J_{24}^4$, d. h. die Verstärkung eines Emissionsstromes, sofern die Resonanz für die interessierende Feldstärke im Energiebereich der FN-Emission ($W_{\text{res}} \approx W_f$) liegt, wächst mit größer werdendem Adsorbat- abstand d und in geringem Maße mit sinkender Resonanzenergie W_{res} .

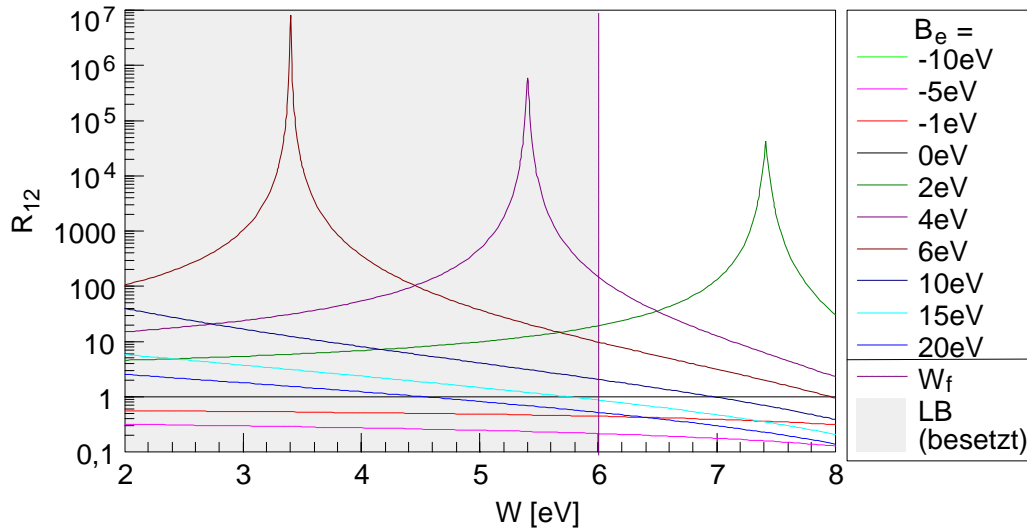


Abb. 1.10 Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Energie für unterschiedliche Werte von B_e . Diese Kurven wurden mit Formel (1.18) für $W_f = 6$ eV, $\mathbf{F} = 4$ eV, $E = 2000$ MV/m und $d = 3$ Å berechnet. Die Kurven mit durchgezogenen Linien sind Fälle, in denen der Gesamtstrom durch das resonante Tunneln gleich bleibt oder erhöht wird, in den anderen Fällen verringert sich der Emissionsstrom.

Will man nun die Auswirkungen des resonanten Tunnelns auf die FE untersuchen, muß $j(W)$ aus Formel (1.4) mit $R_{12}(W)$ aus (1.18) multipliziert werden. Dies führt für den Fall, daß sich keine Resonanz im Bereich des Leitungsbandes befindet, im wesentlichen zu einer Skalierung des Spektrums um einen Faktor $R_{12}(W) \approx R_{12}(W_f)$, während sich im Falle einer Resonanz in diesem Bereich eine massive Veränderung in der Form des Spektrums ergeben kann. Die Resonanz verursacht einen zusätzlichen Peak bei W_{res} , der sich abhängig vom elektrischen Feld verschiebt. Je nach Stärke der Resonanz, d. h. nach Größe von $R_{12}(W_{\text{res}})$, und nach Grad der Adsorbatbedeckung kann so das Spektrum verbreitert, verschoben sein oder

einen zusätzliches Maximum besitzen. Bei großen Werten von $R_{12}(W_{\text{res}})$ und signifikanter Adsorbatbedeckung ($\theta \approx 1$) kann sogar $R_{12}(W)$ die Form des Spektrums bestimmen. In Abb. 1.11 ist ein Beispiel für diesen Fall, einer Resonanz mit $R_{12}(W_{\text{res}}) \sim 10^5$, bei verschiedenen Feldstärken zu sehen. Im Vergleich dazu ist auch das Spektrum für FN-Emission zu sehen.

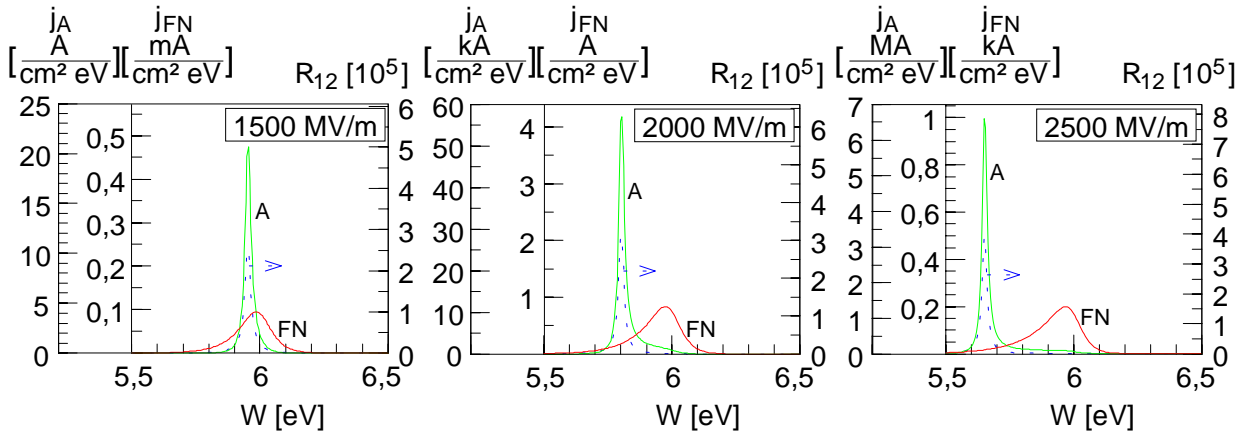


Abb. 1.11 Energiespektren $j(W)$ emittierter Elektronen im Fall von FN-Emission und durch resonantes Tunneln (A) bei 1500 MV/m, 2000 MV/m und 2500 MV/m. Ebenfalls eingezeichnet sind die Verstärkungsfaktoren $R_{12}(W)$. Die Berechnung der erfolgte mit Hilfe der Formeln (1.4) und (1.18) und den Parametern $W_f = 6 \text{ eV}$, $\Phi = 4 \text{ eV}$, $B_e = 3,6 \text{ eV}$, $d = 3 \text{ \AA}$ und $T = 300 \text{ K}$.

Es wird hier schon deutlich, daß aufgrund von Adsorbaten einige Abweichungen von den Erwartungen der FN-Theorie auftreten und daß viele Phänomene auch mit der Theorie des resonanten Tunnelns erklärt werden können. Dieser Effekt allein kann jedoch keinesfalls für die EFE verantwortlich sein, also FE bei bis zu 1000-fach geringeren elektrischen Feldern als nach der FN-Theorie erwartet. Er ist jedoch als zusätzlich wirkender Mechanismus denkbar und wahrscheinlich.

e) Überhöhte Feldemission in Resonatoren

In supraleitenden Beschleunigungsresonatoren ist die EFE einer der limitierenden Effekte [22]. Da sich die vorliegende Arbeit zum Teil mit den Mechanismen und der Vermeidung der parasitären FE in Niobresonatoren befaßt, wird im folgenden die prinzipielle Betrachtungsweise für die EFE in hochfrequenten Wechselfeldern kurz dargelegt. Man erhält den mittleren Emissionsstrom \bar{I} in Abhängigkeit der elektrischen "peak"-Feldstärke \hat{E} , d. h. der Amplitude der Feldstärke, indem man die β -modifizierte FN-Gleichung über eine Hochfrequenzperiode T_0 mittelt, wobei aber nur die positive Halbwelle zum FE-Strom beiträgt [97, 98], also

$$\bar{I}(E) = 1/T_0 \int_0^{T_0/2} I(t) dt = \frac{k(\beta \hat{E}, \Phi)}{\sqrt{\pi B \Phi^{3/2}}} \frac{A S (\beta \hat{E})^{2.5}}{\Phi} \cdot \exp\left(-\frac{B \Phi^{3/2} v(y)}{\beta \hat{E}}\right). \quad (1.22)$$

Die numerische Korrekturfunktion $k(\beta \hat{E}, \Phi)$ variiert bei typischen Werten von Φ nur schwach mit $\beta \hat{E}$ und kann für $\Phi = 4 \text{ eV}$ mit $k(\beta \hat{E}, \Phi = 4 \text{ eV}) = 0,7 + 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot \beta \hat{E}$, \hat{E} in MV/m, angenähert

werden (vgl. [97]). Der mittlere Strom kann mit einer Strom-Sonde gemessen werden, wodurch diese Gleichung auch experimentell bestätigt wurde. Zur Beschreibung und Anwendung dieser und weiterer Analysemethoden sei auf [53, 99, 100] verwiesen.

Eine wichtige Größe zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit eines Resonators ist die unbelastete Güte

$$Q_0 = \frac{\omega W}{P_0}, \quad (1.23)$$

mit der Resonanzfrequenz ω , der im Resonator gespeicherten Energie W und der aufgrund des Oberflächenwiderstandes in den Resonatorwänden absorbierten HF-Leistung P_0 . Üblicherweise wird Q_0 in Abhängigkeit der elektrischen Beschleunigungsfeldstärke E_{acc} angegeben, welche für die neunzelligen TESLA-Resonatoren gleich der halben peak-Feldstärke \hat{E} ist. Tritt in einem Resonator Feldemission auf, so führt die Beschleunigung der emittierten Elektronen und die Erwärmung der Resonatorwände durch auftreffende Elektronen zu zusätzlichen Verlusten, welche die Güte eines Resonators innerhalb weniger MV/m um Größenordnungen reduzieren können. Für TESLA soll ein Gradient $E_{\text{acc}} = 25$ MV/m bei einer Güte $Q_0 = 5 \cdot 10^9$ zuverlässig erreicht werden (TESLA-Design) [23, 101].

1.2 Herstellung und Eigenschaften von Diamant

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zum Teil mit den FE-Eigenschaften von Diamant. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über künstliche Herstellung und Eigenschaften dieses außergewöhnlichen Materials gegeben.

Diamant besitzt eine kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur mit einer primitiven Basis aus zwei C-Atomen bei 000 und $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ [102]. Jedes Kohlenstoffatom ist über sp^3 -Hybridisierung mit einer Bindungsenthalpie von 348 kJ/mol an seine vier nächsten Nachbarn gebunden. Diamant ist bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck metastabil, die Umwandlung in Graphit (345 kJ/mol Bindungsenthalpie) kann jedoch unterhalb von 1000 °C vernachlässigt werden. Graphit ist im Gegensatz zu Diamant schichtweise aufgebaut mit sechseckig angeordneten, über sp^2 -Hybridisierung gebunden Kohlenstoffatomen. Die benachbarten Schichten sind nur schwach über van der Waals Kräfte verbunden.

Aus dem Phasendiagramm von Kohlenstoff in Abb. 1.12 wird deutlich, daß für die Erzeugung von Diamant sehr hohe Drücke und Temperaturen notwendig sind. Wissenschaftler bei General Electric entwickelten im Jahre 1954 erstmals eine zuverlässige Hochdrucksynthese von Diamant [103]. Eine industriell nutzbare Niederdruckdiamantsynthese mit brauchbaren Aufwachsrate auf Fremdmaterialsubstraten (Heterosubstraten) gelang dann Anfang der achtziger Jahre [104]. Bei dieser "chemical vapor deposition" (CVD) auf Substrate z. B. aus Si, Mo, Ta, Cu, W, Ti und Pt entstehen dünne Filme aus polykristallinem Diamant,

indem kohlenstoffhaltige Verbindungen durch geeignete Verfahren aktiviert werden. Die Niederdruckdiamantsynthese würde im thermodynamischen Gleichgewicht nicht stattfinden, sie ist nur aufgrund stationärer Nicht-Gleichgewichtsbedingungen möglich. Eine detaillierte theoretische Behandlung und Phasendiagramme dazu finden sich in [105, 106].

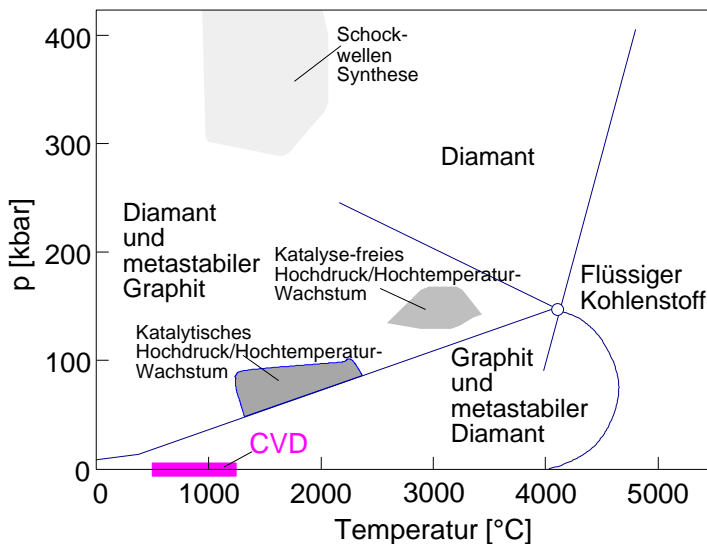


Abb. 1.12 Phasendiagramm des Kohlenstoff [107].

Eine wichtige Voraussetzung für gleichmäßiges Filmwachstum ist die Bekeimung des Substrates. Das gängigste Verfahren ist die sogenannte Bias-Bekeimung (BEN), bei der das Substrat auf ein negatives Potential von ~ -100 V gelegt wird [108-110]. Dadurch wird das Substrat mit positiv geladenen C-Ionen bombardiert. Die Nukleationsphase verläuft über Zwischenschichten [111]. Z. B. bildet sich bei der BEN an Silizium-Substrat SiC, von dem dann Si durch das Plasma bevorzugt geätzt wird. An den freien Stellen lagert sich dann Kohlenstoff oder ein C-haltiges Molekül an [109, 110].

Bei der CVD findet das Filmwachstum bei einer Substrattemperatur um 900 °C mit Hilfe eines aktivierten CH_4/H_2 -Gemisches statt. Der Methangehalt liegt bei einem Gesamtdruck von typischerweise 10 mbar bis 100 mbar im Bereich weniger Prozent. Die Reaktion läuft nach folgendem Grundprinzip ab. Es erfolgt eine Dissoziation von H_2 und eine Radikalisierung von CH_4 . Der atomare Wasserstoff reagiert mit Wasserstoffatomen der Diamantoberfläche zu molekularem Wasserstoff, so daß freiwerdende Bindungen durch Methyl- (CH_3) oder höhere Radikale besetzt werden können. Fremdphasen wie amorpher Kohlenstoff und Graphit werden durch atomaren Wasserstoff bevorzugt geätzt [104, 112].

Die verschiedenen CVD-Verfahren werden nach dem verwendeten Aktivierungsverfahren unterschieden. Wird ein ca. 2200 °C heißer Draht aus W, Mo oder Ta benutzt, spricht man von der "Hot Filament" CVD (HFCVD) [104]. Dabei besteht die Gefahr, daß die Filme durch Fremdatome aus dem Heizdraht verunreinigt werden [111]. Bei der Mikrowellenplasma CVD (MPCVD) erfolgt die Anregung mit Hilfe von elektromagnetischen Wellen [113]. Neben diesen beiden am meisten verbreiteten Verfahren gibt es noch Nieder- und Hochdruck-Radio-

frequenzplasma CVD [114], Abscheidung mit Hilfe von Gleichstrom-Glimm- oder Bogenentladungen [115, 116] und CVD in einer Verbrennungsflamme.

Gängige Methoden zur Charakterisierung bezüglich Morphologie, Struktur und elektronischer Eigenschaften der Diamantfilme sind Elektronenmikroskopie und -spektroskopie, sowie Ramanspektroskopie, Beugungsmethoden und Sondenmikroskopie. Beschreibungen dazu befinden sich zum Teil in [117] oder Kapitel 2.

Diamantschichten enthalten oft einen erheblichen Anteil an Fremdphasen wie Graphit, welches bevorzugt an Korngrenzen auftritt [112], amorpher und graphitischer Kohlenstoff und nanokristalliner Diamant. Man spricht bei einem Film dann von Diamant, wenn elektronenmikroskopisch kristalline Morphologie nachweisbar, über Beugungsmethoden einphasige Kristallinität festzustellen und im Ramanspektrum eine schmale Linie bei 1332 cm^{-1} vorzufinden ist [118]. Es werden aber auch gezielt Filme aus Fremdphasen mit diamantähnlichen Eigenschaften (DLC: "Diamond-like Carbon") produziert, wie z. B. Filme aus amorphem sp^3 -gebundenem Kohlenstoff [119]. Deren Herstellung erfolgt ebenfalls durch CVD oder Depositionsverfahren, die auf Entladungsvorgängen beruhen [120], es besteht aber auch die Möglichkeit einer Laserdeposition unter Verwendung eines Graphit-Targets [121, 122].

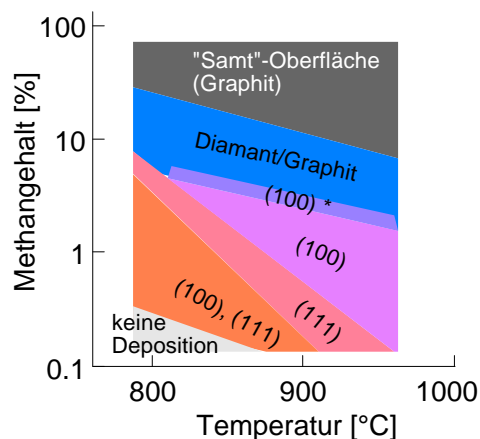


Abb. 1.13 Diamantfilmeigenschaften in Abhängigkeit des Methangehaltes und der Substrattemperatur während der CVD. Die Indizes in runden Klammern geben die sich vorwiegend bildenden Oberflächen an. Bei (100)* erhält man vorwiegend (100)-Oberfläche und Wachstum im [100]-Richtung [123].

Die Qualität und die strukturellen Eigenschaften von Diamantfilmen hängen stark von der Substrattemperatur und dem Methangehalt ab, wie Abb. 1.13 in vereinfachter Weise deutlich macht [123]. Großen Einfluß haben daneben natürlich auch gezielt (Dotierung) oder unbeabsichtigt eingebaute Fremdatome, Substrat, Bekeimung oder anlegen einer Bias-Spannung während des Wachstums. Z. B. kann man mit Hilfe der BEN heteroepitaktisches Filmwachstum erreichen [108, 109].

Diamant ist aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften (große Härte, geringer Reibungskoeffizient), eines Brechungsindex von 2,4 und seiner chemischen Inertheit [111] ein gefragtes Material für viele Anwendungen (Beschichtung von Werkstoffen, Linsen und Gefäßen).

Eine weitere hervorstechende Eigenschaft von Diamant ist seine große Wärmeleitfähigkeit (2000 W/mK bei 300 K). Was elektronische Eigenschaften betrifft, besitzt Diamant eine große (intrinsische) Bandlücke (5,45 eV), eine große Elektronen- und Löcherbeweglichkeit, eine kleine relative Dielektrizitätskonstante (5,7) und eine hohe Durchschlagsfeldstärke (1000 V/ μm) [111]. Diamant ist daher auch in thermischen und elektronischen Anwendungen von Bedeutung, da hiermit z. B. hochintegrierte Schaltkreise, Hochtemperaturbauelemente und superschnelle Schaltkreise möglich sein sollen [111, 112, 124]. Unter anderem wurden pn-Dioden [125] und Transistoren [126, 127] bereits realisiert.

Natürlicher und undotierter CVD-Diamant besitzt einen spezifischen Widerstand von $10^{10} \Omega\text{cm}$ und mehr [112], ist also elektrisch isolierend. Essentiell für elektronische Anwendungen ist aber eine geeignete Dotierung. Bor läßt sich substitutionell bei der CVD durch Zugabe z. B. von Diboran (B_2H_6) [111] oder nachträglich durch Implantation [128] in den Diamant einbauen. Man erzielt damit eine p-Dotierung mit einer Aktivierungsenergie von 0,37 eV [129]. Bei höherer B-Konzentration werden vorzugsweise (111)-Ebenen besetzt und es kommt zu einer Störung der Gitterstruktur. Es werden dann Aktivierungsenergien bis herunter zu 0,013 eV möglich, die auf eine Störbandleitung oder Störstellen-Hüpfprozesse zurückgeführt werden [130]. Meist ist dotierter CVD-Diamant halbleitend mit einem spezifischen Widerstand zwischen 0,002 Ωm und 0,5 Ωm [131].

Durch die Zugabe z. B. von N_2 ins Gasmisch während der CVD läßt sich Stickstoff substitutionell ins Diamantgitter einbauen. Ursprünglich versprach man sich davon eine n-Dotierung mit geringer Aktivierungsenergie, jedoch bildet das N-Atom nur Bindungen zu drei nächsten Nachbarn. Dadurch kommt es zur Bildung eines tiefen Donatorniveaus 1,7 eV unter dem Leitungsbandminimum [132]. Andere in Frage kommende Donatorenatome sind relativ groß und daher ins Diamantgitter schwer einzubauen. Stickstoffdotierter Diamant ist also bei Raumtemperatur elektrisch nicht aktiv [111]. Die ursprünglich großen Hoffnungen auf Diamant als Elektronikmaterial wurden bisher also nicht erfüllt, weshalb z. B. auch DLC im Hinblick auf elektronische Anwendungen erforscht wird [132]. Die vielversprechendsten Studien zur n-Dotierung von Diamant basieren auf der Implantation von Ionen [133].

Die Oberfläche von Diamant ist im allgemeinen H-terminiert, es ist aber auch ein O-Abschluß möglich. Bei H-terminierten (111)- und (100)-Oberflächen wurde eine negative Elektronenaffinität (NEA) festgestellt [134-136], d. h. die Leitungsbandunterkante befindet sich oberhalb des Vakuumlevels. Eine Entfernung der H-Absättigung bewirkt eine Zunahme der Elektronenaffinität. Eine nicht abgesättigte oder O-terminierte Diamantoberfläche besitzt eine geringe positive Elektronenaffinität. Weiterhin können sich an der Oberfläche eines Diamanten auch Oberflächenzustände unter anderem im Bereich der Energielücke befinden, z. B. 1 eV unterhalb des Leitungsbandes (unbesetzt) [137] oder 1 eV unterhalb der Valenzbandoberkante [138]. Durch HT (300 °C bis 1100 °C) im Ultrahochvakuum (UHV) kann ein

vorhandener H-Abschluß entfernt werden, wodurch sich eine positive Elektronenaffinität einstellt. Außerdem wurde bei derartigen HT's an (100)-Oberflächen eine Ausbildung bzw. intensiveres Auftreten von Oberflächenzuständen beobachtet [139]. Zustände in der Energielücke von Diamantfilmen wurden von [140] beobachtet. Die Autoren führten diese auf Graphitanteile und Exzitonen- oder Oberflächenzustände zurück.

1.3 Feldemission von Diamant

Anfang der 90-er Jahre stellten C. Wang und Mitarbeiter erstmals starke FE an CVD-Diamantfilmen fest [28]. Die Filme mit einer Dicke von 100 μm waren durch MPCVD auf Mo- und Si-Substrate deponiert worden und zeigten in Photoemissionsexperimenten keine Aufladung, wie man es von Isolatoren erwarten würde. Das Bild in Abb. 1.14a zeigt die mit einem Phosphorschirm festgestellte Verteilung der Emission (10 mA/cm^2) bei $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ *.

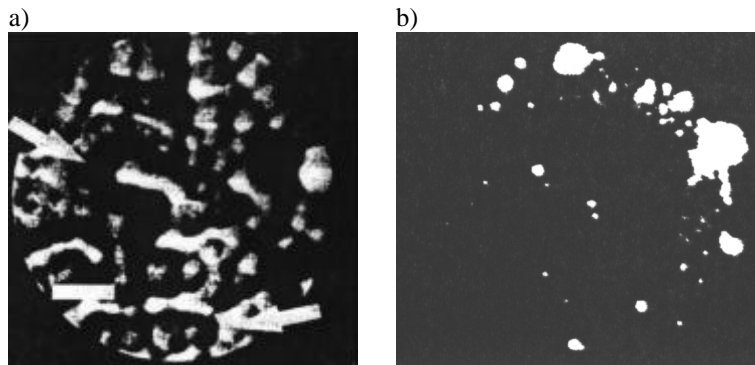


Abb. 1.14 FE-Messungen an CVD-Diamantfilmen bei elektrischen Feldstärken von wenigen $\text{V}/\mu\text{m}$ a) von C. Wang ($\varnothing = 50 \mu\text{m}$) [28], b) von N. S. Xu ($\varnothing = 15 \text{ mm}$) [142].

Eine derart starke Emission von einem relativ einfach und günstig herzustellendem Material mit außergewöhnlichen mechanischen, chemischen und elektronischen Eigenschaften weckte große Hoffnungen auf die Verwendung von CVD-Diamant als "kalte Kathode". Deshalb gab es in der Folgezeit eine Vielzahl von Untersuchungen zur FE von Diamant, von denen nur wenige Beispiele im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

In Abb. 1.14b ist eine Messung von N. S. Xu und R. V. Latham an 5 μm dickem HFCVD-Diamant auf Mo-Substrat zu sehen [141, 142]. Die Autoren stellten das Einsetzen der FE bei elektrischen Feldstärken von $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ bis $5 \text{ V}/\mu\text{m}$ fest und verglichen die mit Messungen an Graphit und Molybdän.

FE-Messungen von D. Hong und M. Aslam an bordotierten HFCVD-Diamantfilmen auf Si-Substrat ergaben einen deutlichen Emissionsstrom ($\sim 15 \mu\text{A}$) unterhalb von $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ [143]. In H_2 -Atmosphäre emittierten die Filme noch bis zu einem Druck von 10^{-2} Torr. Die Emission

* In der Vakuummikroelektronik üblicherweise benutzte Einheit ($1 \text{ V}/\mu\text{m} \equiv 1 \text{ MV/m}$), die in dieser Arbeit in den Kapiteln 1.3, 1.4 und 4 verwendet wird. Diese Einheit ist leichter auf benötigte Spannungen und Abmessungen in der Mikroelektronik zu übertragen.

verteilte sich auf den Filmen ähnlich wie bei den Messungen von N. S. Xu und R. V. Latham auf wenige starke Emittier.

Eine Vielzahl weiterer FE-Messungen an Diamant- und DLC-Schichten läßt sich in den Proceedings der International Vacuum Microelectronics Conference seit 1993 finden.

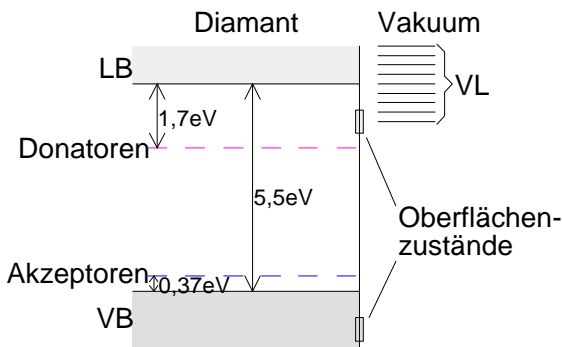


Abb. 1.15 Energie-Banddiagramm mit möglichen elektronischen Eigenschaften von Diamant und Diamantoberflächen.

Angesichts der festgestellten, starken FE von Diamantfilmen stellt sich natürlich auch die Frage nach dem Emissionsmechanismus. Deshalb sollen wichtige elektronische Eigenschaften des Diamant, die in Abb. 1.15 zusammenfassend gezeigt sind, noch einmal kurz erwähnt werden. Reiner Diamant ist ein Isolator mit einer Bandlücke von 5,5 eV. Eine Dotierung mit Bor führt zu einem Akzeptorniveau 0,37 eV oberhalb des Valenzbandes. Dotiert man mit Stickstoff, erhält man ein Donatorniveau 1,7 eV unterhalb des Leitungsbandes. Das Fermi-Niveau von undotiertem Diamant liegt etwa in der Mitte der Bandlücke, bei einer Dotierung mit Bor befindet es sich zwischen Valenzbandoberkante und Akzeptorniveau, bei der Dotierung mit Stickstoff etwas oberhalb der Donatorenniveaus. Die Austrittsarbeit richtet sich letztendlich nach der Elektronenaffinität, also der Lage des Vakuumlevels. Angaben von [144] für die Austrittsarbeit von Diamant (undotiert: 2,6 eV, stickstoffdotiert: 1,5 eV, bordotiert: 5,7 eV) sind konsistent mit der geringen Elektronenaffinität des Diamant. H-terminierte (111)- und (100)-Oberflächen besitzen eine NEA, Entfernen des Wasserstoffs führt zu einer Erhöhung der Elektronenaffinität, ein Abschluß mit O-Atomen hat ebenfalls eine geringe positive Elektronenaffinität zur Folge. Weiterhin wurden an Diamant Oberflächenzustände ca. 1 eV unterhalb des Leitungsbandes sowie 1 eV unterhalb des Valenzbandes beobachtet.

Eine theoretische Behandlung der FE von Halbleitern (Emission aus dem Leitungsband) am Beispiel von Silizium mit einem Vergleich zu Molybdän findet sich in [145]. Die für Metalle verwendbaren Näherungen und Eigenschaften (z. B. $T = 0$ K, Barrierenhöhe $W_f + F$), die zur FN-Gleichung führen, sind für Halbleiter nicht ausreichend. Hier muß unter anderem der Einfluß der Temperatur weiterhin berücksichtigt werden. Durch das Eindringen des elektrischen Feldes in den Halbleiter ist W_f feldabhängig, außerdem hat die Lage von W_f einen erheblichen Einfluß auf den Emissionsstrom. Als Barrierenhöhe muß hier die Elektronenaffinität c eingesetzt werden. All dies führt zu einer Abweichungen von der FN-Gleichung, einer breiteren Energieverteilung und einem starken Temperatureinfluß. Das $I(E)$ -Verhalten

besitzt in FN-Darstellung keine Linearität mehr. Letztendlich hängen die Ergebnisse für Halbleiter und die Frage einer Anwendung der herkömmlichen FN-Theorie stark von den jeweiligen Materialeigenschaften ab.

P. H. Cutler und Mitarbeiter berechneten den bei Raumtemperatur von Diamant zu erwartenden FE-Strom [146]. Es zeigte sich, daß die (111)-Oberfläche des mit Bor p-dotierten Diamanten (Akzeptorenkonzentration 10^{19} cm^{-3} , $c = -1 \text{ eV}$, FE aus dem Valenzband) erst oberhalb von $3000 \text{ V}/\mu\text{m}$ einen signifikanten Emissionsstrom liefert. Die Anwesenheit von Oberflächenzuständen führt hier aufgrund zusätzlicher Bandverbiegung zu einer weiteren Verringerung des Emissionsstromes. Für einen hypothetisch n-dotierten Diamant (Donatorenkonzentration 10^{19} cm^{-3}) wurden Berechnungen für die FE von der (100)-Oberfläche durchgeführt, da in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung das Leitungsband energetisch am tiefsten liegt. Mit $c = 0,8 \text{ eV}$, $1,0 \text{ eV}$ und $1,2 \text{ eV}$ lagen die Einsatzfeldstärken, bezogen auf eine für die vorliegende Arbeit typische Meßanordnung (Einsatzstromdichte $\sim 1 \text{ nA}/\mu\text{m}^2$) zwischen $400 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $700 \text{ V}/\mu\text{m}$. Zum Strom trägt hier im wesentlichen die Emission aus dem Leitungsband bei. Von (110)- und (111)-Oberflächen sowie bei Anwesenheit von Oberflächenzuständen wäre die Emission deutlich schwächer. Für eine FE aus Oberflächenzuständen kommen an sich nur die besetzten Zustände im Bereich des Valenzbandes in Frage. Hier ergibt sich kein signifikanter Unterschied zur FE aus dem Valenzband von p-dotiertem Diamant. Setzt man einen geeigneten Transportmechanismus voraus, führt eine Emission aus den eigentlich unbesetzten Oberflächenzuständen unterhalb des Leitungsbandes für $c = -0,1 \text{ eV}$, 0 eV und $0,1 \text{ eV}$ zu Einsatzfeldstärken von $\geq 60 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Es hat sich gezeigt, daß die an CVD-Diamantfilmen beobachtete Emission bei niedrigen Feldstärken durch die Eigenschaften des Diamant nicht ohne weiteres zu erklären sind. Um FE bei geringer Feldstärke zu erhalten, muß aufgrund der großen Bandlücke trotz geringer oder negativer Elektronenaffinität die Emission aus dem Leitungsband oder aus Zuständen nahe des Leitungsbandes kommen. Es ist also die Frage des Transportmechanismus zu klären. Die nicht nur in den gezeigten experimentellen Beispielen fehlende Uniformität der starken Emission läßt allerdings einen Mechanismus, der allein auf den Diamanteigenschaften beruht, als wenig sinnvoll erscheinen. Viele Erklärungsversuche basieren daher auf den für CVD-Diamant typischen Imperfektionen, sowie der Anwesenheit von Fremdphasen und Gitterstörungen.

C. Wang und Mitarbeiter schlagen eine effektive n-Dotierung durch Graphiteinschlüsse vor, die in Verbindung mit der NEA zur beobachteten EFE führt [28].

Der Ansatz von N. S. Xu und R. V. Latham ist davon gedanklich nicht weit entfernt [142]. Graphiteinschlüsse sollen zu einer Feldüberhöhung gemäß dem Antenneneffekt führen. Dadurch könnte es analog zum MIV-Modell (siehe Kapitel 1.1.2) zur Bildung von Leitungskanälen kommen, die für eine Elektronenzufuhr ins Leitungsband des Diamant sorgen. Von dort würden die Elektronen dann aufgrund von NEA leicht ins Vakuum gelangen.

D. Hong und M. Aslam vermuteten eine Elektronenleitung in den Korngrenzen, durch die bei hohen elektrischen Feldern Elektronen ins Leitungsband injiziert werden könnten [143]. Sie beantworten aber nicht die Frage nach dem Ursprung der benötigten hohen Felder.

P. H. Cutler und Mitarbeiter schlugen eine FE nicht aus dem Leitungsband, sondern aus hypothetischen Defektbändern in der Energielücke vor, die sich aufgrund hoher Leerstellenkonzentration bilden könnten [146]. Eine hohe Leerstellenkonzentration kann nach [147] in Diamantfilmen vorhanden sein und die Bildung von Defektbändern ist nach Berechnungen, z. B. von [148], theoretisch möglich. Die Berechnung der Emission bei 300 K aus zwei hypothetischen Defektbändern, die durch eine 0,5 eV breite Lücke getrennt sind und bei denen die Unterkante des oberen Defektbandes ("Defektleitungsband") 0,1 eV bis 0,5 eV unterhalb des Vakuumlevels liegt, ergab Einsatzfeldstärken ab 40 V/ μm [146].

Von P. H. Cutler und Mitarbeitern gibt es für Diamant und andere "wide band-gap" Materialien außerdem zahlreiche Arbeiten zur Elektroneninjektion am Substrat-Film-Interface [149, 150] und zum Ladungstransport im Leitungsband des Films [151, 152]. Auch theoretische [153] und experimentelle Studien [154-158] anderer Forscher beschäftigen sich mit der Rolle der Substrat-Diamant-Grenzschicht, dem Transport im Diamantinnern und der damit verbundenen Elektronenemission von der Diamantoberfläche ins Vakuum.

Diese zuletzt genannten Mechanismen beruht in erster Linie auf der Tatsache, daß es sich bei Diamant um einen Isolator oder Halbleiter handelt, der bei Raumtemperatur eine nur geringe Elektronenkonzentration im Leitungsband aufweist. Die in der vorliegenden Arbeit im Hinblick auf ihre "intrinsische" Emission untersuchten CVD-Diamantfilme wiesen jedoch, bedingt durch die Qualität des Diamants und des Zustandes der Oberfläche, eine vergleichsweise hohe Leitfähigkeit auf. Von einer tiefergehenden Beschreibung der theoretischen Grundlagen und der in der Literatur vorhandenen Erkenntnisse zu isolierendem Diamant kann deshalb abgesehen werden. Eine ausführliche theoretische und experimentelle Behandlung dieses Themas wird in einer nachfolgenden Arbeit von A. Göhl [159] zu finden sein.

1.4 Anwendungen von Feldemissionskathoden

1.4.1 Feldemissionsbildschirme

Der gesamte Bildschirmmarkt hat derzeit (1999) ein Volumen von etwa 44 Milliarden US\$, davon entfallen ca. 17 Milliarden US\$ auf Flachbildschirme [160]. Die kommerziell interessanteste Anwendung für Elektronenquellen auf der Basis von Feldemittern ist deshalb das Feldemissionsdisplay (FED), dessen Funktionsweise und Einsatzmöglichkeiten im folgenden ausführlich behandelt werden. Im Anhang sind außerdem Informationen zum aktuellen Entwicklungsstand der FED's und den beteiligten Unternehmen, sowie zu

konkurrierenden Bildschirmtechnologien und der voraussichtlichen Entwicklung des Bildschirmmarktes zu finden.

a) Funktionsweise

Was den Aufbau eines FED's betrifft, gibt es verschiedene Varianten. Die Funktionsweise soll am Beispiel eines Farb-FED mit Triodenstruktur und Mikrospitzenkathode, wie in Abb. 1.16 schematisch dargestellt, erklärt werden.

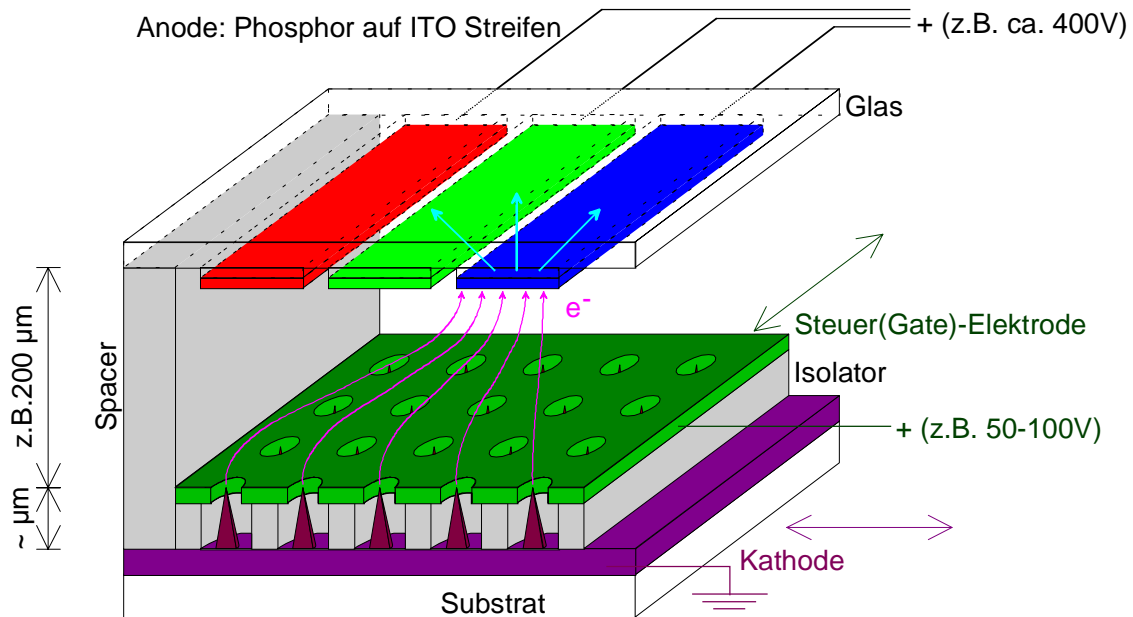


Abb. 1.16 Skizze eines FED-Pixels.

Jedes Pixel besteht aus einer Vielzahl ($\sim 10^3$) von Mikrospitzenemittern, deren Emissionsstrom über das Gate gesteuert wird. Die emittierten Elektronen werden zur gegenüberliegenden mit Phosphor beschichteten Anode beschleunigt, die durch die einfallenden Elektronen zum Leuchten gebracht wird (Kathodolumineszenz). Der Phosphor ist entweder auf transparente Elektroden aus ITO oder direkt auf die Frontplatte aufgebracht und mit Al beschichtet.

Die Bilderzeugung erfolgt durch zeilen- und spaltenweises Ansteuern der einzelnen Pixel, indem z. B jeweils alle Emitter einer Zeile und alle Gates einer Spalte leitend miteinander verbunden sind. Im Gegensatz zu Bildschirmen auf Basis der Elektronenröhren (CRT) kann auf diese Weise eine ganze Zeile gleichzeitig angesteuert werden. Sukzessives Erhellen der einzelnen für die drei Grundfarben zuständigen Sub-Pixel mit der jeweils gewünschten Intensität, die entweder über die Dauer der Emission oder über die Amplitude der Stromstärke eingestellt wird, führt zur Erzeugung des Farbeindrucks. Bei einem Farb-FED mit 5,7" Bildschirmdiagonale, welches die Firma PixTech noch 1999 auf den Markt bringen will, wird das Bild je Farbe mit 60 Hz erzeugt, woraus eine gesamte Bildwiederholfrequenz von 180 Hz resultiert [161].

Zum Schutz der Emitter vor Zerstörung durch hohen Strom und zum Erreichen einer zufriedenstellend gleichförmigen Emission gibt es unterschiedliche Ansätze. Wichtig ist in erster Linie natürlich eine möglichst homogene Herstellung der Emitter. Als zusätzliche Maßnahme kann man die Emitter auf eine resistive Schicht ($\geq M\Omega$) setzen, die den Emissionsstrom begrenzt, direkte Kathode-Gate-Kurzschlüsse verhindert und für erhöhte Uniformität sorgt [162]. Meist wird die resistive Schicht noch weiter unterteilt, so daß z. B. immer 16 Mikrospitzen über eine hochohmige Schicht vom Erdpotential getrennt sind. Eine weitere Möglichkeiten zur Begrenzung des Emissionsstromes und zur Erhöhung der Uniformität besteht in einer aktiven Regelung der Gatespannung durch integrierte [163, 164] oder externe [165] elektronische Komponenten.

Das Beispiel, an dem die Funktionsweise eines FED erklärt wurde, ist ein spezieller Fall. Bei Farbbildschirmen können nicht nur Anode, sondern auch die Emitter in Sub-Pixel eingeteilt sein. Bei Monochrombildschirmen ist die Einteilung der Anode in Sub-Pixel nicht erforderlich. Verwendet man Flachfilme als Emitter, kann man prinzipiell das gleiche Design beibehalten. Eine vom Aufbau her einfachere Ausführung ist der Diodenaufbau [166]. Hier wird das zur Emission nötige elektrische Feld (die Ansteuerung) nicht über Gates, sondern direkt über die Anode erzeugt.

b) Einsatzgebiete der Feldemissionsdisplays

FED's können sehr dünn gebaut werden. Alle Farben sind in sehr guter Bildqualität und Farbtreue darstellbar. FED's ermöglichen eine hohe Auflösung, enorme Helligkeit und verbunden mit hoher Effizienz einen niedrigen Leistungsverbrauch. Weitere positive Eigenschaften sind ein großer Betrachtungswinkel, kurze Ansprechzeiten, ein großer Einsatztemperaturbereich, geringes Gewicht, Stoß- und Vibrationsresistenz und eine sofortige Betriebsbereitschaft nach dem Einschalten.

FED's eignen sich hervorragend für die Darstellung hohen Informationsgehaltes, also für Bildschirme mit hoher Auflösung, und für Bildschirme, an die extreme Anforderungen in Abmessungen, Gewicht, Helligkeit und Leistungsverbrauch gestellt werden. Zu nennen sind hier die Bereiche Instrumentierung, medizinische Geräte [161], Bildschirme im Armaturenbrett von Automobilen und militärischen Fahrzeugen und Cockpitbildschirme in Flugzeugen [167, 168]. Weitere Einsatzbeispiele sind Nachtsichtgeräte, helmintegrierte Bildschirme ("headmounted displays") [169], Kleincomputer und Bildschirmtelefone. Entwicklungen gehen auch in den Bereich von Bildschirmen für tragbare Computer und für Desktop-PC's [161, 170]. Dem Einsatz von FED's für TV-Bildschirme stehen zwar keine fundamentalen Gründe entgegen, dahingehend sind aber derzeit keine konkreten Pläne von Unternehmen bekannt. Einsatzgebiete mit niedrigen Anforderungen an FED's sind Anzeigen mit geringem Informationsgehalt, wie z. B. großflächige Anzeigetafeln [171].

1.4.2 Sonstige Anwendungen

Ein Einsatzgebiet für FE-Kathoden, in dem neben den FED's ein großer Forschungsaufwand betrieben wird, sind Mikrowellenverstärker bzw. -generatoren. Diese werden z. B. für Satellitenkommunikation und Radar benötigt. In Mikrowellenverstärkern werden Emissionsquellen zur Erzeugung eines modulierten Elektronenstrahles eingesetzt. In den gegenwärtigen Entwicklungen werden meist Si- oder Mo-Mikrospitzen als Kathoden verwendet [26, 172, 173], es gibt jedoch auch schon erste Versuche mit Diamant- bzw. Kohlenstoffemittern [174]. Die größten Schwierigkeiten bei den Mikrowellenverstärkern sind Beschädigungen durch Überschläge, die zum Kurzschluß zwischen Kathode und Gate führen, sowie die hohen Frequenzen und das Erreichen hoher Stromdichten. Es gilt also die Kapazität zwischen Emitter/Grundplatte und Gate gering zu halten und im Falle von Mikrospitzen diese mit hoher Dichte und Homogenität herzustellen. Die Verwendung einer schützenden resistiven Schicht ist wegen der hohen Frequenzen problematisch.

Feldemitter, vor allem auf der Basis von flachen Filmen, eignen sich in idealer Weise für den Bau flacher, leuchtstarker *Lichtquellen*, z. B. für die Beleuchtung in LCD's [171, 175, 176]. Die Funktionsweise solcher Lichtquellen beruht auf einem Diodenaufbau ohne Adressierung von Pixeln, d. h. sie bestehen aus Emitter und phosphorbeschichteter Anode.

Die *Elektronenmikroskopie* (SEM, TEM) [177] und die *Elektronenstrahlolithographie* [178, 179] sind Gebiete, in denen Feldemitter ebenfalls zunehmend eingesetzt werden. Ein Beispiel für die Verwendung von Mikrospitzen in einer Miniatur-SEM-Säule von nur 5 cm Länge ist in [180] zu finden. Dort liefern acht Si-Spitzen 2 μA bei einer Lebensdauer von über 1000 h. Die Elektronenkanone arbeitet im UHV mit elektrostatischem Linsen- und Ablenkensystem und erreichte bei $U_B = 1\text{kV}$ eine Auflösung unter 0,5 μm .

Weitere Anwendungen für FE-Kathoden sind elektronenstrahlgepumpte *Laser*, *Injektoren* für Elektronenbeschleuniger [181] und (tragbare) *Röntgenquellen* [182]. Abschließend sind als Einsatzbeispiele für Feldemitter noch *Sensoren* zur Messung von Druck [183, 184] und magnetischen Feldern [185, 186] zu nennen, sowie *elektronische Bauelemente* [27, 187, 188], die im Vergleich zu herkömmlichen Halbleiterbauelementen höhere Leistungen ermöglichen.

1.4.3 Anforderungen an die Kathoden

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem FE-Verhalten von CVD-Diamantkathoden und den damit verbundenen Mechanismen. Zum Teil erfolgen die Untersuchungen der Filme und beschichteten Mikrostrukturen auch im Hinblick auf mögliche Anwendungen. Dafür muß klar sein, welche Anforderung eine FE-Kathode erfüllen muß, um für einen bestimmten Einsatzbereich in Frage zu kommen. V. Zhirnov hat in [156] die für einige interessante Anwendungen erforderlichen Eigenschaften (siehe Tabelle 1.1) zusammengefaßt und diskutiert.

Die Einsatzfeldstärken von FED-Kathoden sollten im allgemeinen niedrig sein. FED's erfordern keine hohen Stromdichten und für deren Ansteuerung (geringe Steueramplitude) ist eine steile $I(E)$ -Kennlinie günstig. Die Uniformität und hohe Stabilität sind wichtig, um aufwendige Regelungen für eine gleichmäßige Helligkeit zu vermeiden bzw. auch um die Kathoden gleichmäßig zu belasten. Die Kathoden sollten eine ausreichende Lebensdauer trotz relativ hohen Druckes im versiegelten Gerät erreichen.

Für Mikrowellenverstärker ist eine hohe Stromdichte das Hauptkriterium, während niedrige Einsatzfeldstärken nicht unbedingt notwendig sind. Um eine schnelle Ansteuerung zu erreichen, ist natürlich auch eine steile $I(E)$ -Kennlinie vorteilhaft, ein hohe Uniformität (steht nicht in der Tabelle) ist insofern wichtig, als bei gleichmäßiger Verteilung der Emission über die Fläche die maximale lokale Stromdichte geringer sein kann.

Tabelle 1.1 Anforderungen an FE-Kathoden für verschiedene Anwendungen [156]. In allen Fällen sind auch eine hohe Lebensdauer und Stromstabilität wichtig.

Gerät	Spannung	Stromdichte	$I(U)$ -Verhalten	Spezielle Anforderungen	Arbeitsbedingungen
FED - Diode Triode	200 - 300 V 50 - 100 V	< 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	steil	Uniformität	versiegelt, $10^{-5} - 10^{-8}$ Torr
RF-Verstärker	0,2 - 2 kV	> 10 A/cm^2	steil		versiegelt, $10^{-5} - 10^{-8}$ Torr
FE-Lichtquelle (LCD)	2 - 10 kV	100 - 500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	flach	Uniformität	versiegelt, $10^{-5} - 10^{-8}$ Torr
SEM/TEM- Kathode	~ 1 kV	20 - 100 $\mu\text{A}/\text{Spitze}$	flach	kleiner Öffnungswinkel	gepumpt, < 10^{-9} Torr
EBP-Laser	40 - 60 kV	> 10 A/cm^2	flach		versiegelt oder gepumpt

Die weiteren in Tabelle 1.1 angegebenen Anwendungen liegen in ihren Hauptanforderungen an die Emissionseigenschaften der Kathoden "unterhalb" von FED (höhere elektrische Feldstärken) und Mikrowellenverstärker (geringere Stromdichten). Einige Punkte (z. B. elektrische Spannung) sind keine Frage allein der Kathodeneigenschaften (z. B. elektrische Feldstärke), sondern innerhalb gewisser Grenzen auch des technischen Designs (z. B. Abstand zwischen Kathode und Gate). Vor allem für FED's und zum Teil für FE-Lichtquellen müssen die Kathoden außerdem noch großflächig ($\varnothing \geq 10$ cm) mit homogener Verteilung der FE-Eigenschaften hergestellt werden können.

2. Oberflächenanalyseverfahren

Der Großteil der im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstandenen experimentellen Ergebnisse (siehe nachfolgende Kapitel) wurde in einer UHV-Anlage (Escalab MK2, Fisons Instruments) durchgeführt, die abgesehen von verschiedenen Standard-Oberflächenanalyseverfahren ein speziell konstruiertes Feldemissionsrastermikroskop (FERM) [15] enthält. Das folgende Kapitel beschreibt kurz die Anlage, deren Komponenten und vor allem die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Erweiterung mit einer Ionenkanone (IG). Die in der Anlage erzielten Ergebnisse wurden außerdem durch Untersuchungen in externen Analysesystemen, die ebenfalls kurz beschrieben werden, komplettiert. Am Ende des Kapitels werden die typischen Meßabläufe dieser Arbeit erläutert.

2.1 Beschreibung des Meßsystems und seiner Komponenten

2.1.1 Das UHV-System und die Heizstation

Das UHV-System besteht, wie in Abb. 2.1 schematisch dargestellt, aus zwei durch eine Schleuse voneinander getrennten Vakuumkammern [15]. Die Analysekammer wird von einer Ionenzerstäuber- (IZ) und einer Ti-Sublimationspumpe evakuiert. Bei den durchgeführten Experiment lag der Druck im allgemeinen bei $\sim 10^{-10}$ mbar. In der Praxis wird die Ti-Sublimationspumpe nur beim Ausheizen der Analysekammer eingesetzt, um den unwahrscheinlichen Fall einer Kontamination von Proben durch verdampftes Titan auszuschließen. Die Druckmessung erfolgt mittels eines Ionisationsvakuummeters (Extraktorröhre). Die Präparationskammer erreicht mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (TMP) und einer Dreh-

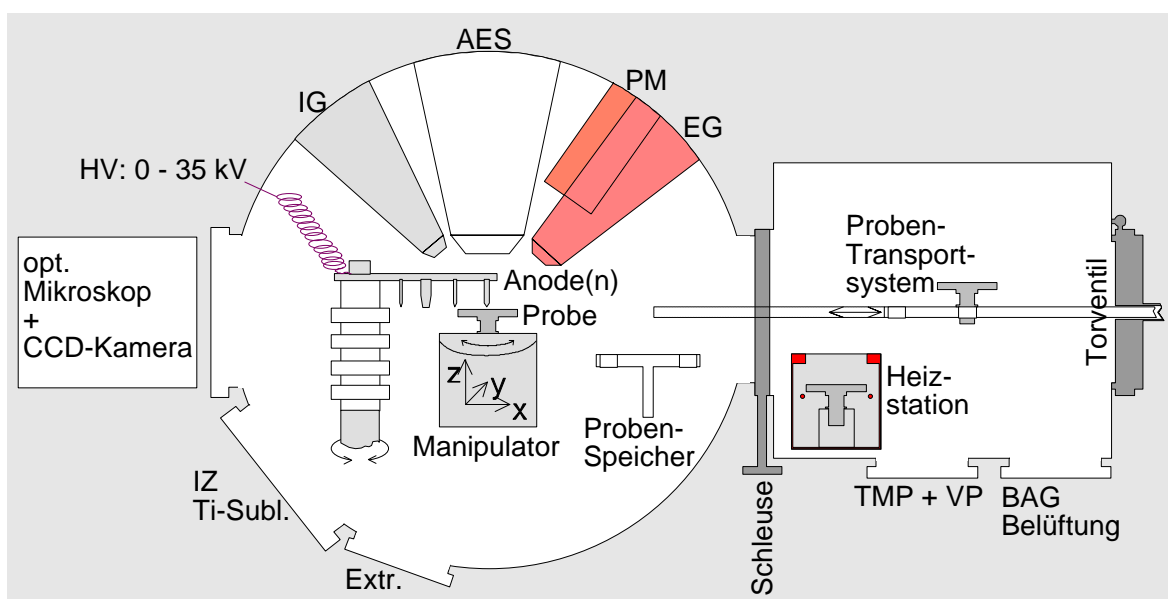


Abb. 2.1 Skizze des zur Durchführung der meisten Messungen verwendeten Oberflächenanalyse-Systems. Zur Erklärung der einzelnen Komponenten siehe Text.

schieberpumpe als Vorpumpe (VP) einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Druck wird hier von einer Bayard-Alpert-Röhre (BAG) gemessen.

Die Präparationskammer dient sowohl dem Einschleusen von Proben, ohne das Vakuum der Analysekammer zu brechen, als auch dem Ausheizen von Proben in einer speziell gebauten, wassergekühlten Elektronenstrahlheizstation [15, 189]. Darin können Proben durch Beschuß mit 2 kV-Elektronen bei bis zu 2000 °C im Vakuum ausgeheizt werden. Die Temperatur einer Probe wird dabei mittels eines Pyrometers bestimmt.

2.1.2 Das Feldemissionsrastermikroskop

Das Kernstück der Anlage ist das speziell konstruierte FERM zur Durchführung der FE-Analysen. Es besteht aus einem xyz -Manipulator, mit dem cm^2 -große Proben im Zentrum der Kammer bewegt werden können, und verschiedenen geformten, jeweils wählbaren Wolfram-anoden, an die eine regelbare Hochspannung (HV) angelegt werden kann. Beim xyz -Manipulator handelt es sich um einen Probenhalter, der über schmierungsfrei arbeitende Verschiebetische mittels Schiebedurchführung, Feingewinde und Schrittmotoren in alle drei Raumrichtungen mit einer Einzelschrittweite von 63,5 nm bewegt werden kann (maximaler Hub: 25 mm). Der gesamte Manipulator erreichte damit in der Probenverschiebung eine Auflösung von 0,2 μm , eine Reproduzierbarkeit von ca. 1 μm und ein Spiel von 5 μm [15]. Einigen Messungen dieser Arbeit kam die im Rahmen der nachfolgenden Arbeit von A. Göhl durchgeführte Steigerung der Auflösung des Manipulators zugute, die durch den Einbau von Piezo-Blocktranslatoren mit einem maximalen Hub von 30 μm erreicht wurde [159, 190]. Ein sphärischer Proben-Kippmechanismus ermöglicht eine Ausrichtung der Proben, so daß der Abstand zwischen ortsfester Anode und Probenoberfläche bei xy -Bewegung von ebenen Proben konstant bleibt.

Mit Hilfe der Spannungsquelle und einer speziellen Regelung [10, 15, 189] ist es möglich, einerseits im "constant voltage mode" zu messen, d. h. es wird eine feste Spannung U an die Anode angelegt und der von der Probe zur Erde abfließende Strom I wird über ein Amperemeter gemessen. Andererseits kann auch im "constant current mode" bzw. "threshold current mode" gemessen werden. Sobald dann der FE-Strom einen bestimmten, einstellbaren Schwellwert überschreitet, wird die Spannung innerhalb von ms so weit reduziert, daß der Strom genau diesen Schwellwert annimmt. Setzt man die Spannung so hoch, daß immer ein hoher FE-Strom fließen würde, befindet man sich im "constant current mode". Eine schnelle Regelung der Spannung ist eine der Stärken des FERM, da eine Emitterlokalisierung aufgrund des exponentiell mit dem elektrischen Feld ansteigenden FE-Stromes sonst meist zu einer Zerstörung der Emitter führen würde. Einigen Messungen dieser Arbeit kam eine unter Federführung von A. Göhl in Betrieb genommene neue, schnellere Spannungsregelung für niedrigere Spannungen ($< 2,5$ kV) und höhere Ströme (≤ 25 mA) zugute [159, 190].

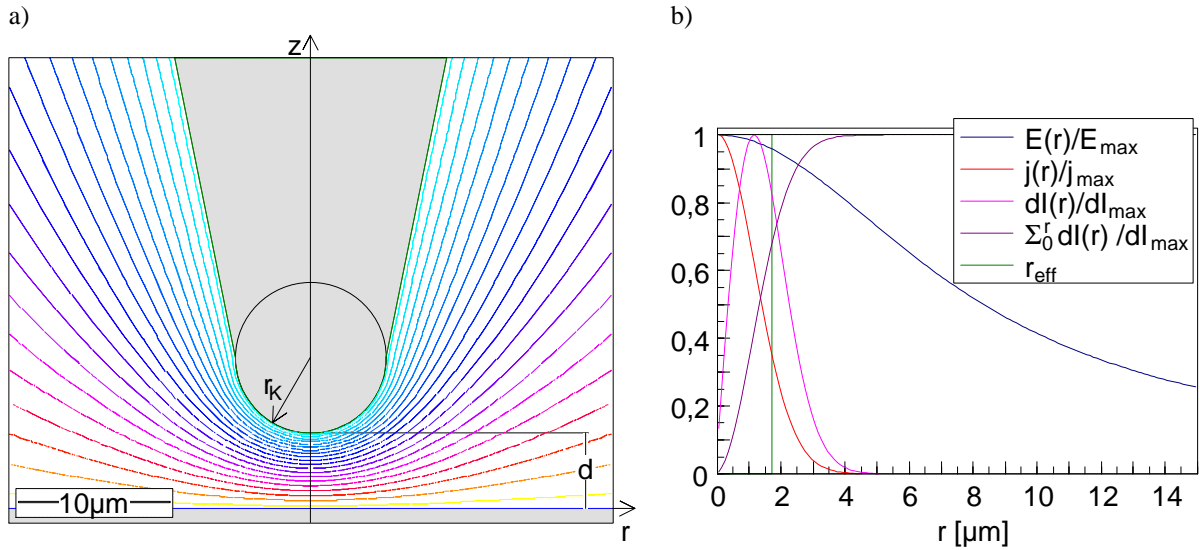


Abb. 2.2 a) Mit MAFIA [48] berechnete Äquipotentiallinien zwischen einer ebenen Kathodenoberfläche und einer Mikroanode mit $5\mu\text{m}$ Krümmungsradius und 23° Öffnungswinkel im Abstand $d = 5\mu\text{m}$. b) Aus dem elektrischen Feldverlauf entlang der Kathodenoberfläche in radialer Richtung mit $E_{\text{max}} = 2473\text{ MV/m}$ läßt sich mit der FN-Gleichung ($F = 4\text{ eV}$, ohne BL) die relative FE-Stromdichte berechnen und durch Integration über die Fläche der Gesamtstrom $I_{\text{ges}} = 5\text{ nA}$. Dieser würde auch fließen, wenn das maximale Feld E_{max} bis r_{eff} anliegt und $E(r > r_{\text{eff}}) = 0\text{ MV/m}$.

Als Anoden finden im FERM verschieden geformte W-"Nadeln" Verwendung. Für Messungen mit geringer und mittlerer Auflösung sind mechanisch hergestellte, vorne abgeflachte Anoden mit unterschiedlichem Durchmesser $\varnothing_{\text{Anode}}$ ($1000\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$ und $135\mu\text{m}$) eingebaut. Bei nicht zu großen Elektrodenabständen d ($< \varnothing_{\text{Anode}}$) ergibt sich hier auf der Kathodenoberfläche unter der Anode ein nahezu homogenes elektrisches Feld von $E = U/d$. Die Auflösung ist – je nach Abstand – etwas kleiner als $\varnothing_{\text{Anode}}$ [58]. Bei Messungen mit hoher Auflösung werden elektrolytisch in NaOH geätzte Wolframdrähte, sogenannte Mikroanoden verwendet. Es handelt sich dabei im allgemeinen um konisch zulaufende Spitzen mit Krümmungsradien $r_K \geq 20\text{ nm}$. Wie in Abb. 2.2 am Beispiel einer Anode mit $r_K = 5\mu\text{m}$ zu sehen ist, fällt hier das elektrische Feld, welches unter der Anode auf der Kathodenoberfläche den Wert

$$E_{\text{max}} = \frac{U}{\mathbf{a}_g d} \quad (2.1)$$

besitzt, seitlich sehr schnell ab. Der Anoden-Geometriefaktor \mathbf{a}_g hängt von der Anodenform – im wesentlichen von r_K – und vom Elektrodenabstand d ab. In Abb. 2.3 ist \mathbf{a}_g gegen den Elektrodenabstand d aufgetragen. Für sehr kleine d nähert sich die Situation dem Fall paralleler Elektroden, d. h. $\mathbf{a}_g \rightarrow 1$. Der effektive Emissionsradius r_{eff} in Abhängigkeit von d , berechnet für $r_K = 5\mu\text{m}$, ist in Abb. 2.3 ebenfalls dargestellt. Die effektive Emissionsfläche S_{geo} mit dem Radius r_{eff} erhält man für ein vorgegebenes elektrisches Feld aus der Integration des Emissionsstromes über die Fläche (vgl. Abb. 2.2 b) und Division durch j_{max} . Die in Abb. 2.3 eingezeichnete Kurve wurde für $r_K = 5\mu\text{m}$ berechnet. Eine Variation von r_K (z. B.

auf $r_K = 0,5 \mu\text{m}$ bzw. $r_K = 50 \mu\text{m}$) bei konstantem I_{ges} führt zu einer zusätzlichen Änderung der eingezeichneten Kurve (ca. +10% bzw. -10%), da eine Änderung des absoluten elektrischen Feldes aufgrund des nicht-linearen $j(E)$ -Verhaltens zu einem unterschiedlichen relativen Verlauf in j führt. Die ist auch der Grund für eine Änderung von r_{eff}/r_K als Funktion von d/r_K um ca. +20%, wenn man die Berechnung bei $I_{\text{ges}} = 50 \mu\text{A}$ durchführt. Das laterale Auflösungsvermögen ($\sim r_{\text{eff}}$) hängt im wesentlichen von der Meßanordnung (d und r_K), aber auch von den FE-Eigenschaften der Stellen ab, die räumlich aufgelöst werden sollen. Ein großer Teil der Messungen dieser Arbeit wurde mit einer abgestumpften Mikroanode ($r_K \approx 5 \mu\text{m}$) bei Abständen von $d \geq 1 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die laterale Auflösung lag somit meist bei etwa einem oder wenigen Mikrometern.

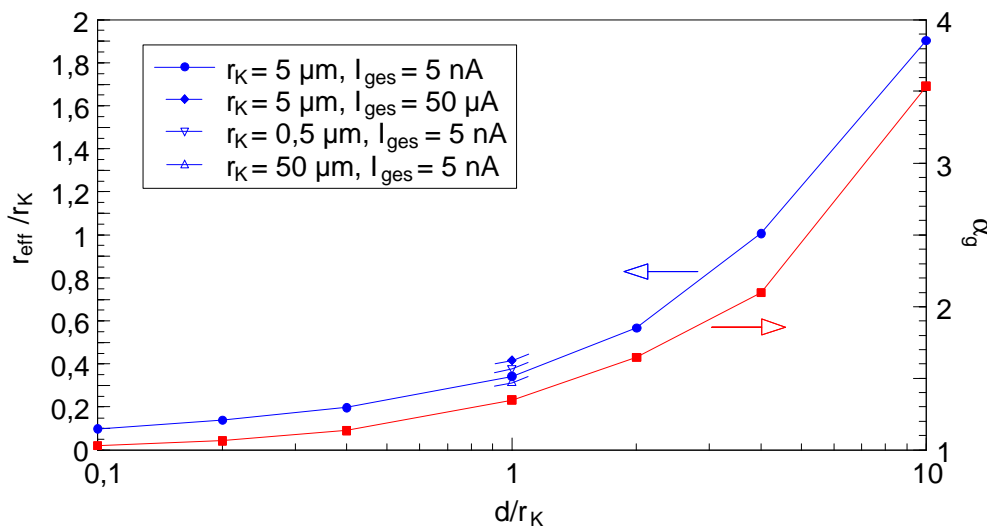


Abb. 2.3 Für unterschiedliche Elektrodenabstände d mit Hilfe von MAFIA [48] berechnete effektive Radien r_{eff} bei einem Gesamtmissionsstrom von ca. 5 nA ($\square \square$) und Anoden-Geometriefaktoren a_g ($\square \square$). Als Anode wurde von einem Kegelstumpf mit 23° Öffnungswinkel ausgegangen, der von einer Halbkugel mit Radius $r_K = 5 \mu\text{m}$ abgeschlossen wird. Die effektiven Radien bei $d/r_K = 1$, die sich bei Variation von r_K bzw. I_{ges} ergeben, sind ebenfalls eingezeichnet.

2.1.3 Das Rasterelektronenmikroskop

Im SEM trifft ein hochenergetischer (im allgemeinen zwischen 5 keV und 30 keV), feinfokussierter ($\varnothing \approx 1\text{-}100 \text{ nm}$) Elektronenstrahl, der sogenannte Primärstrahl, unter rasterförmiger Ablenkung die Probenoberfläche. Die Intensität der an den einzelnen Punkten ausgelösten Elektronen wird detektiert und zu einem Bild zusammengesetzt. Detektiert man die Sekundärelektronen (SE), die eine Energie von nur wenigen eV oder einigen 10 eV besitzen, erhält man eine im wesentlichen morphologische Abbildung der Oberfläche, überlagert von einer Variation elektronischer Eigenschaften, die sich in der SE-Ausbeute, d. h. der Anzahl der SE, die von einem Primärelektron erzeugt werden, widerspiegelt. Bei vielen SEM's besteht auch die Möglichkeit, die elastisch gestreuten Elektronen zu detektieren. Auf diese Weise erhält man eine räumliche Abbildung der Elementverteilung.

Für die Untersuchung der sowohl bei parasitärer als auch bei "intrinsischer" FE ablaufenden Mechanismen ist eine Analyse der Morphologie und eine Identifizierung der mit dem FERM lokalisierten Stellen nötig. Deshalb ist das ins Escalab integrierte SEM neben dem FERM der wichtigste Bestandteil der Anlage. Der Primärstrahl (≤ 10 keV, \emptyset nominell ≤ 2000 Å) wird von einer Elektronenkanone (EG) mit thermischer W-Kathode erzeugt, elektrostatisch fokussiert und gerastert (LEG 200, Fisons Instruments). Der Strahl trifft die Probe bei einem Arbeitsabstand von etwa 20 mm bis 25 mm unter einem festen Einfallswinkel von 35° , gemessen zwischen Strahl und Probenoberflächennormalen. Die SE werden mit Hilfe eines Szintillators und eines Photomultipliers (PM) detektiert. Durch Einbau einer computer-gestützten Ansteuerung des Primärstrahles inklusive einer Bildaufnahme konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Auflösung des SEM verbessert werden. Bei ausreichendem Kontrast können somit auch Strukturen im Submikrometerbereich aufgelöst werden.

2.1.4 Das Augerelektronenspektrometer

Entfernt man – z. B. durch Stoßionisation bei Elektronenbeschuß – aus einer der inneren Schalen (z. B. K-Schale) eines Atoms ein Elektron und wird dieser frei werdende Zustand durch ein Elektron aus der nächst höheren Schale (z. B. L-Schale) besetzt, so kann die dadurch gewonnene Energie entweder zur Emission eines Röntgenquants (Röntgenfluoreszenz, z. B. K_α -Linie) oder zur Emission eines Elektrons aus dieser nächst höheren Schale (z. B. L-Schale) führen (Auger-Effekt). Da die auf diese Weise ausgesandten Elektronen für jedes Element charakteristische Energien besitzen, gibt die Spektroskopie dieser Augerelektronen (AES) eine Information über die chemische Zusammensetzung der vom Primärstrahl beschossenen Oberfläche. Die Energieanalyse der Elektronen erfolgt üblicherweise durch elektrostatisches Ablenken eines fokussierten Augerelektronenstrahls. Es können Elemente mit einer Ordnungszahl >3 bzw. auch metallisches Li detektiert werden. Die zur Elementanalyse verwendeten intensitätsstarken Auger-Linien liegen im Energiebereich zwischen 0 eV und 2,5 keV. Die Notation der einzelnen Linien ergibt sich aus den am Prozeß beteiligten Schalen. Im eingangs erwähnten Beispiel handelt es sich daher um eine KLL-Linie. Die Informationstiefe bei der AES richtet sich nach der Ausdringtiefe von Elektronen im relevanten Energiebereich und liegt in der Größenordnung von nm [73]. Die laterale Auflösung hängt von den Eigenschaften des Primärstrahles ab. Maximal erreicht wird etwa $0,1 \mu\text{m}$ [191].

Vor allem im Bereich der parasitären FE kann eine Elementanalyse Aufschluß über die Herkunft von Emittlern geben und so zu deren Vermeidung beitragen. Die Kenntnis der beteiligten Elemente kann aber auch Rückschlüsse auf mögliche Mechanismen zulassen. Eine oberflächensensitive Analysemethode wie die AES ist insbesondere zum Studium von Adsorbat- und Segregationseffekten hilfreich. Im Rahmen der Promotion von N. Pupeter wurde das Escalab mit einem hemisphärischen Augerelektronenanalysator (CLAM 2, Fisons

Instruments) erweitert [16, 192]. Dieser ermöglicht eine AES zwischen 0 eV und 2,5 keV sowohl im "pulse counting"- als auch im differentiellen Verfahren. Letzteres ist, da die Messung mit Lock-In-Technik vorgenommen wird, weniger störanfällig und allgemein in der AES auch Standard. Die Stärke des AES-Signals für ein festes Element i wird aus der "peak to peak"-Abmessung ptp_i des Hauptpeaks im differentiellen Spektrum gewonnen. Dieser ist für im Pulsspektrum gaußförmige Peaks proportional zu deren Intensität, d. h. zur Fläche unter deren Kurve [192]. Allgemein kann jedoch hier kein linearer Zusammenhang angenommen werden. Die Intensität eines festen Auger-Übergangs eines Elements ist bei gleicher Probengeometrie, gleicher Anordnung des Analysators und gleichen Parametern für den Primärstrahl proportional zur Konzentration des Elements.

2.1.5 Einbau und Inbetriebnahme einer Ionenkanone

Adsorbate und Oberflächenverbindungen können (vgl. Kapitel 1.1.2) das FE-Verhalten von Emittlern entscheidend beeinflussen. Zum Studium derartiger Effekte durch eine *in situ* vorgenommene, gezielte Abtragung der Oberfläche wurde das Escalab im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit einer feinfokussierenden Ionenkanone erweitert. Durch die IG werden auch die Einsatzmöglichkeiten der AES erweitert, da bei Bedarf störende Adsorbate abgetragen oder Tiefenprofilanalysen durchgeführt werden können. Weiterhin kann der Ionenbeschuß von Emittlern Aufschluß darüber geben, welche Ionendosis zur Deaktivierung von parasitären Emittlern aufgebracht werden muß, und somit interessante Daten für den Einsatz von Konditionierungsverfahren wie dem "Helium-Processing" liefern. Schließlich können dabei aus der veränderten Emittergeometrie Rückschlüsse auf die Gültigkeit des Mikrospitzenmodells gezogen werden.

a) Grundlagen von Ionenätzprozessen

Grundsätzlich gibt es mehrere unterschiedliche Arten von Ionenätzprozessen (Sputterprozesse). Ionen- bzw. Plasmaätzen, bei dem eine Oberfläche in einer RF-Plasmakammer isotrop geätzt wird, beruht auf dem Herausschlagen von Atomen aufgrund rein physikalischer Stoßprozesse. Dasselbe gilt für das Ionenstrahlätzen, d. h. dem Beschuß einer Oberfläche mit einem in einer IG erzeugten Ionenstrahl. Mischt man dem Sputtergas chemisch reaktive Substanzen bei, können bestimmte Materialien beschleunigt abgetragen werden. In diesem Fall spricht man von reaktivem Ionen(strahl)ätzen. Sputterprozesse dienen neben der Materialabtragung zur Reinigung einer Oberfläche oder zur Herstellung von Mikrostrukturen auch der Deposition von dünnen Schichten, indem das abgesputterte Targetmaterial auf ein Substrat deponiert wird.

Die Zahl der Atome, die je auftreffendes Atom abgetragen werden, bezeichnet man als den "Sputtering Yield" Y . Dieser hängt von vielen Parametern ab, unter anderem von der Projektilenergie E_p , dem Einfallswinkel J , den Massen m_p bzw. m_t der Projektil- bzw. Targetatome, der

Sublimationsenergie B_0 und von der Oberflächentopographie des Targets. Aus dem Sputtering Yield, der Projektilstromdichte j und der Teilchenzahldichte r/m_t des Targetmaterials (z. B. für Nb: $5,56 \cdot 10^{28}/\text{m}^3$ [102]) ergibt sich die Abtragungsrate [193]

$$R = \frac{Y j m_t}{e r}. \quad (2.2)$$

Zur theoretischen Beschreibung von Ionenätzprozessen ist das Modell von P. Sigmund weit verbreitet [194, 195]. Er geht von einem amorphen Target aus und betrachtet nur paarweise, in erster Näherung elastische Stöße zwischen Atomen. Je nach Projektilenergie kommt es dabei zu Einzelstößen zwischen Projektil und Targetatomen (bis ~ 100 eV), zu linearen Stoßkaskaden (keV bis MeV) und zu thermisch ungeordneter Bewegung (oberhalb MeV). Der Sputtering Yield berechnet sich in diesem Modell mit Hilfe der Boltzmannschen Transportgleichung aus der Dichte der Kaskadenatome an der Oberfläche eines unendlich ausgedehnten Festkörpers, einer materialspezifischen Konstante Λ und der Sublimationsenergie B_0 . Die Dichte der Kaskadenatome ist proportional zur Energiedichte w , welche sich in zwei Anteile zerlegen läßt:

$$Y = \frac{\Lambda}{B_0} w(E_p, \mathbf{J}, z=0) = \frac{\Lambda}{B_0} \frac{dE_p(E_p, m_p/m_t)}{dz} \alpha(\mathbf{J}, m_p/m_t). \quad (2.3)$$

Der mittlere Energieverlust des Projektils ist proportional zum differentiellen Wirkungsquerschnitt. P. Sigmund wählte in seinem Modell den Thomas-Fermi-Wirkungsquerschnitt, d. h.

$$\frac{dE_p}{dz} = \frac{m_p}{m_p + m_t} s_n(\epsilon). \quad (2.4)$$

Die Funktion $s_n(\epsilon)$ besitzt bei $\epsilon \approx 1$ ein Maximum. Die Thomas-Fermi-Energieeinheit für bestimmte Projektil-Target-Kombinationen ergibt sich aus

$$\frac{E_p}{\epsilon} = \left(1 + \frac{m_p}{m_t}\right) \frac{Z_p Z_t e^2}{4\pi \epsilon_0 a}, \quad (2.5)$$

mit dem Abschirmradius $a \cong 8,885 a_B (Z_p^{2/3} + Z_t^{2/3})^{-1/2}$ und dem Bohr-Radius $a_B = 0,529 \text{ \AA}$. Für Ar-Projektile auf ein Nb-Target entspricht das 140,6 keV. In der Funktion $\alpha(\mathbf{J}, m_p/m_t)$ kommt eine Abhängigkeit der Energiedichte an der Oberfläche von den Massen und vom Einfallswinkel zum Ausdruck. $\alpha(\mathbf{J}, m_p/m_t)$ steigt mit m_t/m_p an und für nicht zu große Winkel ist näherungsweise $\alpha(\mathbf{J}, m_p/m_t) \sim 1/\cos \mathbf{J}$. Es bleibt noch zu bemerken, daß nur ein geringer Teil der Projektilenergie zur Emission von Targetatomen benötigt wird. Der Großteil dieser Energie wird in Wärme umgewandelt oder führt zu Strahlungsschäden.

Der Beschuß einer Oberfläche mit Ionen führt zur Ausbildung bevorzugt gerichteter Oberflächen. Die sich bezüglich der Beschußrichtung durchsetzenden Winkel sind 0° , 90° und der Winkel, bei dem die Abtragungsrate R (siehe Formel 2.2) maximal ist. Strukturierung mit anderen Winkeln erfordert daher ein Verkippen der Probe bezüglich der Strahlachse und

Rotieren um die Probennormale [196]. Um die Ätzparameter herauszufinden, die zur Herstellung einer bestimmten Struktur nötig sind, können Ätzprozesse mit Hilfe von Computerprogrammen simuliert werden [197, 198].

Experimentelle Daten zu den Abhängigkeiten des Sputtering Yields von der Projektilenergie [199], dem Einschußwinkel [195] und der Targetmasse [193] sind in den angegebenen Referenzen zu finden und in [200] kurz zusammengefaßt. Mit Hilfe von Computersimulationen berechnete Eindringtiefen von Ar-Ionen in C bzw. Si sind in [201] zu finden. Für 1 keV bis 20 keV liegen diese bei 2 nm bis 20 nm bzw. bei 3 nm bis 35 nm.

b) Funktionsweise und Einbau der Ionenkanone

Bei der in das Escalab eingebauten, feinfokussierenden IG handelt es sich um eine EX050S von Fisons Instruments. Der nominelle Strahldurchmesser unter Verwendung von Argon bei einer Beschleunigungsspannung $U_B = 5$ kV, einem Strahlstrom von $1,25 \mu\text{A}$ und einem Arbeitsabstand von 15 mm beträgt bei diesem Modell $30 \mu\text{m}$.

Vom Aufbau her läßt sich die IG in Ionenquelle und Strahlrohr aufteilen. In der Ionenquelle werden Elektronen von einer W-Glühkathode erzeugt und mit Hilfe eines Gitters beschleunigt. Die einstellbaren Gitterspannungen ermöglichen eine bis zu 4-fache Ionisierung des Argon. Zur Verbesserung der Strahlqualität wird nicht ionisiertes Argon durch eine TMP differentiell gepumpt. Im Strahlrohr befinden sich der Extraktor, Fokussierungslinsen und die Ablenkplatten. Die maximal einstellbare Beschleunigungsspannung beträgt 5 kV. Zur Messung des Ionenstromes I_{target} muß die Emission von SE unterdrückt werden, indem die normalerweise geerdete Probe auf ein Potential von +15 V gelegt wird.

Mit Hilfe eines gerasterten Ionenstrahles und des PM läßt sich mit der IG analog zu SEM ein SE-Bild erzeugen. Für die Wahl der Einbauposition der IG war das Erreichen einer guten Bildauflösung maßgebend, um eine gute Orientierung auf der Probenoberfläche zu haben und einzelne Stellen möglichst selektiv sputtern zu können. Dies bedeutet den Einbau der IG für möglichst geringen Einfallswinkel, was außerdem geringe Abtragungsraten zur Folge hat. Der in Frage kommende Flansch ermöglicht einen Einfallswinkel J von 24° , die Neigungsrichtung der IG ist relativ zur 35° -Neigung der EG um 90° gedreht. Zum optimalen Einpassen der IG neben der EG und dem AES mußte schließlich ein spezieller, einstellbarer Adapter konstruiert werden. Der somit erreichte Arbeitsabstand beträgt ca. 3,5 cm.

c) Kalibrierung der Ionenkanone

Zum gezielten Einsatz für die oben beschriebenen Experimente mußte die IG hinsichtlich Strahlprofil und Abtragungsraten kalibriert werden. Dabei sollten Einstellungen für verschiedene praktische Anforderungen erarbeitet werden. Die angestrebten Sputtermodi waren Sputtern mit möglichst hoher Abtragungsrate ("Schnelles Sputtern") oder mit möglichst geringer Projektilenergie ("Sanftes Sputtern").

Erste qualitative Versuche zur Strahlfokussierung erfolgten mit Hilfe von IG-Aufnahmen von Ätzgruben auf Nb-Filmen. Zur quantitativen Analyse wurden auf einem ca. 290 nm dicken Nb-Film auf Saphir [202] mehrere Ätzgruben bei unterschiedlichen Einstellungen erzeugt. Es zeigte sich, daß für einen ausreichend fokussierten Strahl eine Beschleunigungsspannung von mindestens 1 kV nötig ist. Die Vermessung der Ätzgruben erfolgte mit einem Profilometer (Dektak II, Sloan), das mit einem Diamant-Stylus mit 12,5 µm Radius arbeitet und eine vertikale Auflösung von 10 Å erreicht [203]. Es zeigte sich, daß sich die Strahlprofile durch Gaußglocken mit in x- und y-Richtung unterschiedlichen Parametern (da $J \neq 0$) annähern lassen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 2.1 zusammengefaßt. Bei der Halbwertsbreite FWHM und der Ausdehnung des Strahlkerns $FW_{95\%}$, in dem die Stromdichte oberhalb 95% der maximalen Stromdichte liegt, wurden die Abmessungen in x- und y-Richtung jeweils gemittelt. Die mittlere Stromdichte $j_{95\%}$ des Strahlkerns, berechnet aus seiner Fläche, dem Gesamtstrom I_{target} und dem Verhältnis des Kernvolumens zum Gesamtvolumen der Gaußglocke, kann nur für einfache Ionisierung angegeben werden, da im anderen Fall die Energieverteilung im Strahlstrom unbekannt ist. Somit konnten für die Fälle einfacher Ionisierung mit Gleichung (2.2) die Ätzraten R_{theo} bestimmt werden, die relativ gut mit den aus der Tiefe der Ätzgruben bestimmten Rate R_{exp} übereinstimmen. Als Sputtering Yield wurde $Y = 0,9/\cos 24^\circ$ für Nb bei 1 keV Ar-Ionen verwendet [195, 199]. Auch ein Experiment zur Materialabhängigkeit von Y , bei dem die Abtragungsrate bei 1 keV Ionen an einem Goldfilm gemessen und mit dem experimentellen Wert für Nb verglichen wurde ($R_{\text{Au}}/R_{\text{Nb}} = 2,0$), zeigte eine gute Übereinstimmung mit Literaturwerten ($Y_{\text{Au}}/Y_{\text{Nb}} = 2,8$).

Tabelle 2.1 Strahlparameter für unterschiedliche Sputtereinstellungen.

Ätzgrube (Modus)	I_{target} [nA]	U_B [kV]	Ionis.- Grad	FWHM [µm]	$FW_{95\%}$ [µm]	R_{exp} [nm/min]	$j_{95\%}$ [A/m ²]	R_{theo} [nm/min]
6 (schnell)	200	5	≤ 3	134	37	90	-	-
13 (sanft, langsam)	2	1	1	127	35	0,43	0,11	0,73
8 (sanft, schnell)	25	1	1	195	53	4,0	0,57	3,8
9 (sanft, kleinster Spot)	5	1	1	88	24	2,0	0,6	4,0

Die beschriebenen Kalibrierungsmessungen wurden mit ungerastertem Ionenstrahl durchgeführt, was zu Ätzgruben in der Form von Gaußglocken führt. Will man größere Flächen gleichmäßig oder nur sehr dünne Oberflächenschichten abtragen, ist es günstiger, den Ionenstrahl zu rastern. Eine experimentelle Bestimmung der Abtragungsraten wäre hier aufgrund sehr langer Ätzdauern zu langwierig. Deshalb wurden diese Fälle mit Hilfe einer eigens konzipierten Software und den Strahlparametern im Spot-Modus am Computer simuliert. Das Prinzip war dabei eine gleichmäßige Verteilung entsprechender Gaußglocken über die gerasterte Fläche und die Summation der Werte an den einzelnen Orten. Die Bildgrößen – abhängig von der Projektilenergie und der an der Rastereinheit eingestellten Vergrößerung (Mag) – und

die zentralen Abtragungsraten R_{rast} sind in Tabelle 2.2 für verschiedene Sputtereinstellungen aufgelistet.

In der vorliegenden Arbeit beschränkt sich die Beschreibung der Grundlagen des Ionen(strahl)ätzens, der Funktionsweise der IG und der

Kalibrierungsmessungen nur auf die wichtigsten Aspekte. Eine ausführlichere Behandlung dieser Themen ist in [200] zu finden.

Tabelle 2.2 Sputterparameter bei gerastertem Ionenstrahl.

U_B [kV]	Mag	Bildbreite [μm]	Bildhöhe e [μm]	Ätzgrube	R_{rast} [nm/min]
5	10	726	594	6	4.1
				13	0,015
1	50	790	646	8	0,33
				9	0,03

2.2 Externe Analysen

2.2.1 Rasterelektronenmikroskopie und EDX

Die externen SEM-Analysen wurden an Geräten durchgeführt, die im Hochvakuum betrieben werden und mit magnetischer Elektronenoptik arbeiten. Da diese Anlagen abgesehen von eventuell vorhandenem EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis, Analyse des element-spezifischen Röntgen-Spektrums, das durch "Auffüllen" ionisierter innerer Schalen entsteht) ausschließlich zur SEM-Analyse verwendet werden, kann damit bei geringem Arbeitsabstand (< 10 mm) gearbeitet werden. Diese Geräte besaßen im Vergleich zum UHV-SEM eine bessere Auflösung und die Möglichkeit, die Probe bezüglich des Primärstrahles zu kippen und zu drehen.

Die meisten externen SEM-Analysen wurden an einem Stereoscan 200 von Cambridge Instruments Ltd. durchgeführt [203]. Es arbeitet mit einer W-Heizkathode und Beschleunigungsspannungen zwischen 4 kV und 30 kV. Die Vergrößerung liegt zwischen 30-fach und 280000-fach (bei 30kV, 15 mm Arbeitsabstand). Die in der Praxis erzielte maximale Auflösung betrug etwa 10 nm bis 20nm. An diesem Gerät bestand zeitweise die Möglichkeit, einer Elementanalyse ($Z \geq 11$) durch EDX mit einer lateralen Auflösung von $\leq 1\mu\text{m}$ und einer Informationstiefe in der Größenordnung von Mikrometern.

Seit Juli 1998 steht an der Universität Wuppertal ein weiteres SEM zur Verfügung [204]. Es handelt sich um ein XL 30 von Philips mit W-Heizkathode und 0,2 kV bis 30 kV Beschleunigungsspannung. Der nominelle minimale Strahldurchmesser beträgt 1-2 nm, die maximal erreichbare Auflösung laut Hersteller 2 nm (bei 30 kV). An diesem Gerät besteht außerdem die Möglichkeit, EDX durchzuführen.

Einige Proben (Kapitel 3.1) wurden an der Universität Hamburg mit SEM und EDX untersucht [205]. Das Gerät ist ein älteres Modell (Typ SEM 505) von Philips mit einer W-Heizkathode, 1 kV bis 30 kV Beschleunigungsspannung und einem nominellen Strahldurchmesser zwischen 10 nm und 500 nm.

2.2.2 Ramanspektroskopie

Die inelastische Streuung von Photonen unter Emission oder Absorption von Phononen (oder auch Magnonen) bezeichnet man als den Raman-Effekt. Dabei wird ein Photon unter Anregung eines "virtuellen" Zustandes absorbiert und anschließend ein Photon emittiert (Zwei-Photonen-Prozeß), so daß entweder der gleiche Endzustand (elastische Streuung) oder ein benachbarter Zustand (Ramanstreuung) erreicht wird. Für den Fall der Erzeugung eines Phonons erzeugt spricht man von der "Stokes-Linie", bei Vernichtung eines Phonons von der "Anti-Stokes-Linie". Die Zahl der an einem Streuprozeß beteiligten Phononen nennt man die Ordnung der Ramanstreuung.

Bei der in Kooperation mit der Universität Augsburg durchgeführten Meßreihe zur Abhängigkeit der "intrinsischen" FE von der Diamantqualität (Kapitel 4.2) wurde die im folgenden kurz beschriebene Anordnung verwendet [206]. Als Primärstrahl dient die 488 nm-Linie eines Argonionenlasers (Innova 90-4 von Coherent), der über Prismenmonochromator, Spiegel und Fokussierungslinse auf die Probe gelangt ($\varnothing \sim 1 \mu\text{m}$). Das ramangestreute Licht wird in ein Triple-Ramanspektrometer (T64000 von Instruments S. A.) fokussiert. Dieser arbeitet mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera. Die maximale Auflösung der Anordnung bezüglich der Wellenzahl beträgt $0,8 \text{ cm}^{-1}$.

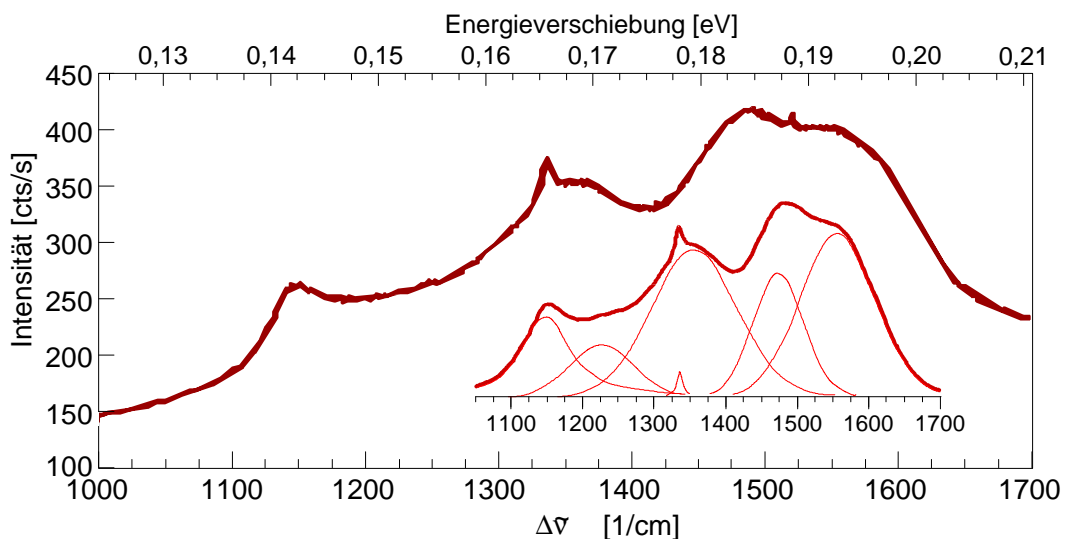


Abb. 2.4 Typisches Ramanspektrum eines CVD-Diamantfilmes. Nach Abzug des Lumineszenzuntergrundes kann die resultierende Meßkurve näherungsweise durch eine Summe mehrerer Gauß- bzw. Lorentzkurven beschrieben werden (siehe Inset) [206].

Durch die Ramanspektroskopie an Diamantfilmen ist es möglich, über sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung gebundene, kristalline und amorphe Phasen zu detektieren. Hochreiner Diamant weist im Ramanspektrum eine schmale Linie bei 1332 cm^{-1} auf. Polykristalliner Diamant und DLC dagegen enthalten, wie das Spektrum in Abb. 2.4 zeigt, Fremdphasen. Das Spektrum setzt sich zusammen aus dem Lumineszenzuntergrund, verursacht durch strahlende

Defekte und Störstellen, der Diamantlinie bei 1332 cm^{-1} und nanokristallinem Diamant bei 1150 cm^{-1} . Weiterhin weist Graphit mit einem etwa 50 mal höheren Streuquerschnitt als Diamant [207, 208] eine Linie bei 1560 cm^{-1} auf. Bei DLC und amorphem Kohlenstoff wird oft ein Peak bei 1225 cm^{-1} beobachtet, dessen Ursprung bisher ungeklärt ist. Die Linie bei 1475 cm^{-1} wird einer tetraedisch gebundenen Kohlenstoffphase, auch Diamantprecursor genannt, zugeschrieben [209], einer amorphen Phase sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffatome [207] oder einer sp^2 - und sp^3 -gebundenen Mischphase [210]. Eine ungeordnete, sp^2 -gebundenen Phase verursacht eine Linie bei 1360 cm^{-1} [207].

Zur Analyse der Spektren kann man den Lumineszenzuntergrund, der als linear mit der Energieverschiebung ansteigend angenommen wird, abziehen und das resultierende Spektrum (siehe Inset in Abb. 2.4) je nach Anzahl erkennbarer Peaks durch die Summe mehrerer Gauß- bzw. Lorentzkurven annähern [209]. Zur genauen Bestimmung absoluter Fremdphasengehalte von CVD-Diamant ist die Ramanspektroskopie ungeeignet, da die Eindringtiefen des Lichts bei inhomogenem Phasengemisch nicht genau zu quantifizieren sind [207]. Ein relativer Vergleich zwischen unterschiedlichen Filmen ist allerdings möglich. Weitere Details zur Analyse und Auswertung der Ramanspektren von CVD-Diamantfilmen sind in [206] zu finden.

2.3 Meßabläufe

2.3.1 Messungen an "parasitären" Emittern

Die Durchführung von *FE-Scans* im FERM ermöglicht es, auf cm^2 -großen Proben die räumliche Verteilung und die Anzahldichte in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke, sowie die zu einem eingestellten Strom gehörige Feldstärke der Emitter zu bestimmen. Dabei wurde die Probe üblicherweise mit niedriger ($\varnothing_{\text{Anode}} = 0,5\text{ mm}$ oder $1,0\text{ mm}$) oder mittlerer ($\varnothing_{\text{Anode}} = 135\text{ }\mu\text{m}$) Auflösung im "threshold current mode" mehrmals mit schrittweise ansteigender Feldstärke bei typischen Schwellströmen I_{thr} von 10 nA bis 20 nA "gescannt". Bei der graphischen Darstellung wurde hier im allgemeinen die beim Auftreten eines Emitters für $I \leq I_{\text{thr}}$ notwendige Spannungsreduzierung gegen den Ort (x,y) aufgetragen. Die Einstellung des Elektrodenabstandes d – meist bei etwa $100\text{ }\mu\text{m}$ – erfolgte dabei mit Hilfe eines langreichweitigen optischen Mikroskopes. Die Ansteuerung des Manipulators und die Aufnahme der Meßdaten sind für die FE-Scans, sowie auch für die meisten anderen Meßabläufe mit Hilfe entsprechender Schnittstellen zu Computern weitestgehend automatisiert [58, 211]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Software noch in verschiedenen Punkten erweitert und verbessert (z. B. aktive Elektrodenabstandskorrektur während der Scans, graphische Auswerteunterstützung bei der FN-Analyse).

Die Charakterisierung einzelner mit Hilfe von Scans lokalisierter Emitter bezüglich ihrer FE-Eigenschaften erfolgte durch *U(z)-Messung* und *FN-Analyse*. Bestanden Emitter, die in

Scans mit niedriger Auflösung als einzelne Emissionsstellen erschienen, aus mehreren "Sub-Emittern", gewährleisteten kleine Scans mit höherer Auflösung die Analyse des jeweils stärksten Sub-Emitters. Als Anode diente hier für gewöhnlich eine stumpfe Mikroanode (r_K mehrere μm), deren Geometriefaktor a_g (siehe Formel 2.1) durch Vergleichsmessungen an stabilen Emittern oder einem stabilen Diamantfilm mit bekannten FE-Eigenschaften bestimmt wurde. Die $U(z)$ -Messung bei konstantem Strom $I = 0,5 \text{ nA}$ liefert durch Extrapolation nach $U = 0$ den Elektrodenabstand d . Die Steigung des $U(z)$ -Plots dividiert durch a_g ergibt die Einsatzfeldstärke E_{on} . Bei der FN-Analyse wurde $I(E)$ meist im Strombereich von $0,3 \text{ nA}$ bis 10 nA gemessen. Daraus erhält man im Falle linearen FN-Verhaltens in der in Kapitel 1.1.2 beschriebenen Weise den "Feldüberhöhungsfaktor" b_{FN} und die "effektiv emittierende Fläche" S_{FN} . E_{on} und b_{FN} wurden mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 5\%$ bestimmt, der Fehler für $\log(S_{FN})$ lag bei ca. $\pm 0,5$. Bei der FN-Analyse kann festgestellt werden, ob ein Emitter im gemessenen Bereich stabiles FN-Verhalten zeigt, d. h. $\ln(I/E^2) \sim 1/E$, oder bis zu welchem Strom er dies tut. Oft beobachtete man zum Teil stromabhängige und reversible Sprünge zwischen verschiedenen FN-Emissionszuständen. Bei einigen Messungen wurden Emitter auch mit hohem Strom ("*I-Processing*") belastet und so der Wert I_{destr} bestimmt, der zur Zerstörung eines Emitters führte. Eine weitere Methode der Konditionierung von Emittern war der *Beschuß mit Ar-Ionen*. Weitere Details dazu sind in Kapitel 3.1.3 zu finden.

Zur Untersuchung der Morphologie eines Emitters folgte nun die *in situ SEM-Analyse*. Es wurden Aufnahmen niedriger Vergrößerung mit der groben Mikroanode über der Emissionsstelle gemacht (siehe Abb. 2.5 a)) und zur genauen Lokalisierung ($\leq \pm 1 \mu\text{m}$) Aufnahmen hoher Vergrößerung mit einer feinen ($r_K, d < 1 \mu\text{m}$) Mikroanode über dem Emitter (Abb. 2.5 b)). Im Falle ausreichend großer und kontrastreicher Emitter konnten dadurch Aussagen über Art und Morphologie eines Emitters gemacht werden. Diese Analyse diente aber hauptsächlich der Re-Identifikation der Emitter, was in einem *ex situ SEM* mit höherer Auflösung eindeutig möglich ist (siehe Abb. 2.5 c) und d)).

Eine Elementanalyse mit *AES* oder *EDX* war bei parasitären Emittern, insbesondere bei Partikeln, in den meisten Fällen nicht möglich, da die Partikelgrößen aufgrund verbesserter

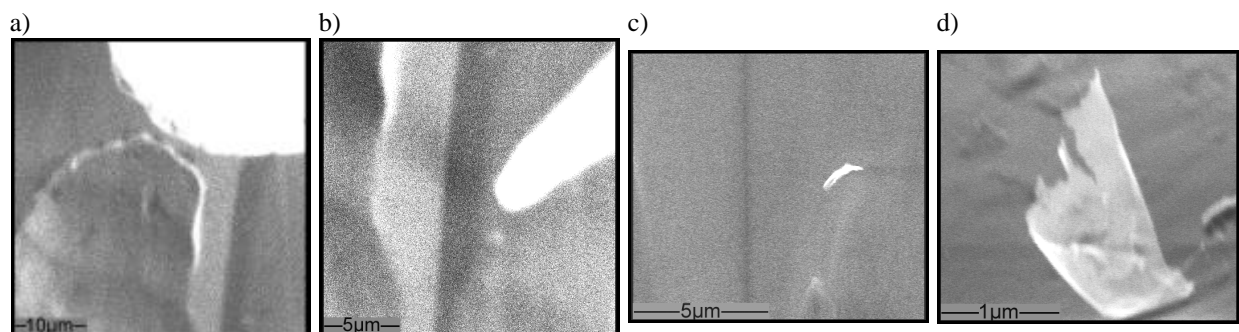


Abb. 2.5 SEM-Analyse eines Emitters: Grob- und Feinlokalisierung eines parasitären Emitters durch *in situ SEM* mit a) stumpfer und b) feiner auflösender Mikroanode. Mit Hilfe dieser Aufnahmen ließen sich Emitter in einem externen SEM (c) von oben und d) seitlich aufgenommen) eindeutig re-identifizieren.

Präparationsmethoden oft im Submikrometerbereich lagen. Limitierend ist bei der AES die Auflösung des *in situ* SEM bei den zur störungsarmen Messung notwendigen höheren Strahlströmen. Bei der EDX-Analyse erweist sich die Informationstiefe von einigen Mikrometern als problematisch bei der Untersuchung von kleinen oder dünnen ($\leq 1 \mu\text{m}$) Partikeln.

2.3.2 Messung der "intrinsischen" Feldemission

Bei Messung der "intrinsischen" FE wurden gewöhnlich kleinere Flächen (typ. $100 \times 100 \mu\text{m}^2$) mit höherer Auflösung (Mikroanode, r_K und $d \sim 1 \mu\text{m}$) im "constant current mode" gescannt. Die Abstandseinstellung erfolgte dabei mit Hilfe von $U(z)$ -Messungen. Bei dieser Art von *FE-Scans* erhält man die räumliche Verteilung der elektrischen Feldstärke, die für einen bestimmten FE-Strom nötig ist.

Eine Charakterisierung bezüglich E_{on} , b_{FN} und S_{FN} erfolgte hier im allgemeinen durch $U(z)$ - und *FN-Analyse* an mehreren Stellen einer Probe oder eines Probenbereiches mit anschließender Mittelwertbildung. Das gleiche gilt für die Untersuchung der Stabilität des *FN-Verhaltens* und des *I-Processing* bzw. der *Strombelastbarkeit*. Die Charakterisierung einer Probe durch Mittelwerte der lokalen Parameter macht um so mehr Sinn, je uniformer die Eigenschaften der Probe sind, da bei integralen Messungen die jeweils stärksten Emitter das Verhalten einer Probe bestimmen. Neben dieser Charakterisierung wurde in einzelnen Fällen auch das *Langzeitverhalten* von Emissionsstellen getestet.

Bei Messung der "intrinsischen" FE gewährleistete das *in situ SEM* die Untersuchung defektfreier Stellen und diente ebenfalls der groben Analyse der Morphologie und bei Anwesenheit erkennbarer Strukturen der Re-Identifikation bei *ex situ SEM*.

Das Problem einer unzureichenden Auflösung bei *AES* bestand hier nicht, da in diesem Fall im allgemeinen die integralen Eigenschaften der Oberfläche interessierten.

Bei *Sputterexperimenten* in Verbindung mit "intrinsischen" FE-Messungen wurde zur gleichmäßigen Abtragung größerer Flächen mit gerastertem Ionenstrahl gearbeitet. Der Druck in der Analysechamber betrug, hauptsächlich durch den Ar-Partialdruck bedingt, nach dem Sputtern etwa 10^{-8} mbar und befand sich nach wenigen Minuten in der Größenordnung von 10^{-9} mbar. AES an solchen Flächen hat gezeigt, daß die Stärke des C- und O-Auger-Signals aufgrund von Adsorption in den ersten 160 Minuten linear anwächst und danach in Sättigung geht [200]. Bezogen auf ptp_{Nb} erreichten ptp_{C} bzw. ptp_{O} nach 45 Minuten 6% bzw. 1% der ursprünglichen Werte von oxidiertem und adsorbiertem Niob. Das bedeutet, daß für die Messung reiner Nb-Oberflächen nach dem Sputtern nur wenig Zeit zur Verfügung stand (maximal 30 bis 40 Minuten) bis sich wieder eine meßbare Adsorbatkonzentration auf der Oberfläche befand.

3. Feldemissionsmessungen an großflächigen Metallkathoden

Die auf großflächigen Metallkathoden auftretende EFE erweist sich sowohl im Bereich der Hochspannungsvakuumisolation [18, 212, 213] als auch beim Betrieb supraleitender Nb-Beschleunigungsresonatoren [22, 214] als sehr problematisch. Da Tests mit Resonatoren aufwendig und teuer sind und Emitter in Resonatoren experimentell schwer zugänglich sind, werden an der Universität Wuppertal mit dem FERM, dessen Aufbau 1989 begann, cm²-große Nb-Proben bezüglich ihres DC-Feldemissionsverhaltens untersucht [15, 16]. Die Messung unterschiedlich präparierter Proben zeigt die Wirksamkeit eines Präparationsverfahrens und liefert Erkenntnisse über die Eigenschaften und die Herkunft der Emitter. Dies trägt sowohl zu einem besseren Verständnis der Emissionsmechanismen als auch zu einer Verbesserung der Präparationsverfahren bei. Die Relevanz der untersuchten Fragestellungen und die Nutzung der Ergebnisse ist durch die enge Zusammenarbeit mit den Anwendern, den Beschleunigerinstituten, gewährleistet. Unsere Forschungsgruppe ist Mitglied in der TESLA (TeV Superconducting Linear Accelerator) Kollaboration, die derzeit am DESY (Deutsches Elektronensynchrotron) in Hamburg einen Testbeschleuniger, die TESLA Test Facility (TTF) errichtet [101]. Darüber hinaus erfolgen Studien zu diesem Thema im Rahmen einer Kooperation mit der CEBAF (Continuous Electron Beam Accelerator Facility an der Thomas Jefferson National Accelerator Facility, Newport News, USA).

3.1 Präparativer Einfluß auf die "parasitäre" Feldemission

Die Verwendung von Material ausreichender Qualität – gewährleistet unter anderem durch verschiedene Diagnostikverfahren [215] – trägt wesentlich zur Vermeidung thermischer Zusammenbrüche der Supraleitung in Nb-Resonatoren bei. Demgegenüber ist zum Erreichen feldemissionsfreier Resonatoren die Oberflächenpräparation die entscheidende Komponente im Herstellungsprozeß. Standardmäßig werden hier naßchemische Präparationsverfahren, speziell meist BCP (Buffered Chemical Polishing) [216], angewendet. Bei der BCP wird Material chemisch mit Hilfe von HF(49%) : HNO₃(69%) : H₃PO₄(85%), üblicherweise in Mischungsverhältnissen 1:1:1 oder 1:1:2, von der Oberfläche abgetragen, anschließend wird mit Wasser gespült. Eine Kontamination der Oberfläche soll durch Verwendung gereinigter Säuren, Reinstwassers und durch Arbeit in Reinnräumen vermieden werden. Sowohl die an Resonatoren als auch die an "manuell" präparierten Proben ("offene" Präparation) erzielten Resultate haben sich im Lauf der letzten Jahre stark verbessert. Während allerdings bei offener Präparation bis 100 MV/m FE-freie Proben gut zu erreichen sind [15, 57, 217], ist es z. B. bei neunzelligen Resonatoren, wie sie in der TTF eingesetzt werden, schwierig, routinemäßig über 20 MV/m Beschleunigungsfeldstärke zu erzielen, also eine maximale Oberflächenfeldstärke oberhalb von etwa 40 MV/m [22]. Dies liegt sowohl an der einfacheren Handhabung kleiner

Proben im Vergleich zur komplizierten Resonatorgeometrie als auch an der Tatsache, daß gewisse Schritte wie eine Säureverdünnung oder eine gezielte Wasserentfernung mit einer Stickstoffdüse an Resonatoren kaum durchführbar sind. Um also Präparationsverfahren und Emitter zu untersuchen, die im Bezug auf die EFE von Beschleunigungsresonatoren eine größere Relevanz besitzen, wurden – wie im folgenden beschrieben – Nb-Proben in die Koppleröffnungen von TESLA-Resonatoren eingebaut und mit diesen zusammen präpariert [218]. Dieser Test der gegenwärtigen naßchemischen Präparation an der TTF soll helfen, Ursachen der festgestellten FE-Belastung zu erkennen und so zu einer Verbesserung der Verfahren beizutragen. Im weiteren Verlauf des Kapitels 3.1 soll dann durch die Analyse von elektrochemisch-mechanisch polierten Metallkathoden mehr über die Rolle der Oberflächenrauigkeit herausgefunden werden und es soll auf Methoden eingegangen werden, in denen Emitter *in situ* durch Konditionierung zerstört werden.

3.1.1 Naßchemische Präparation von Proben in TESLA-Resonatoren

a) Präparation der Proben

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden insgesamt sechs Proben analysiert, die aus Nb-Stangenmaterial der Firma Heraeus mit einem Restwiderstandsverhältnis (RRR) von ca. 300 gedreht worden waren. Die ersten vier Proben (A-D) durchliefen im wesentlichen die Ende 1997 für TESLA-Resonatoren übliche Standardpräparation. An den Proben D2 und D3 wurden Einzelschritte der Präparation bzw. deren Modifikation getestet. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die vorgenommene Probenpräparation. Proben A und B wurden in einem Resonator (C23) für 2 h bei 800 °C geheizt, anschließend erfolgte eine "geschlossene" naßchemische Präparation. Dazu wurden die Proben auf speziellen Kunststoff-(PVDF-) Flanschen montiert und, wie in Abb. 3.1 dargestellt, an den HOM-Kopplerflanschen des Resonators befestigt. Die Probenhalter sind so konstruiert, daß Orientierung der Probenoberfläche und Abstand von der Resonatorachse vergleichbar mit der Irisblende des Resonators ist, also dem Bereich, der im Betrieb der maximalen Oberflächenfeldstärke

Tabelle 3.1 Überblick über die in TESLA-Resonatoren durchgeführte Probenpräparation (zur Erklärung der Einzelheiten siehe Text).

Probe/Test	Vorbehandlung	BCP [μm]	im Resonator (Position)	HPWR im Resonator
A	800 °C	70+28	C23 (unten)	D6
B	800 °C	60+15	C23 (oben)	D6
C	Titanisierung	55 / 45+25	C22 / C24 (oben)	D6
D	Titanisierung	70 / 45+25	C22 / C24 (unten)	D6
D2 T1	-	>200	"offen" (1 Jahr vorher)	-
D2 T2	T1	24 h ungeschützt im Reinraum (Klasse 10)		
D2 T3	T2	-		Modifikation I, ja
D2 T4	T3	20	C27 (oben)	Modifikation II, ja
D3 T1	>200 μm BCP, HT's	20	A15 (unten)	Modifikation I, nein
D3 T2	T1	Fundamentalkopplermontage an C26		

ausgesetzt ist. Gewöhnlich erfolgt die chemische Politur in zwei Stufen, einer Abtragung von ca. 60 µm mit zum Teil gebrauchter Säure und einer Endchemie (ca. 20 µm) mit frischer Säure. Die Abtragung variierte etwas mit der Position der Probe im Resonator. Nach der BCP wurde die Säure mit Stickstoff verdrängt, anschließend eine Ultra-Reinstwasserspülung (UPWR) vorgenommen, d. h. neun mal Füllen und Leeren des Resonators mit Ultra-Reinstwasser (partikelgefiltert, $r = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) und ein mal 20 Minuten Spülen bei durchfließendem Wasser. Säure und Wasser wurden von unten in den Resonator eingelassen und strömten oben und über die Koppelflange über Leitungen hinaus. Die Dauer zum Füllen bzw. Entleeren eines Resonators betrug ca. 95 s bzw. 25 s. Nach der Wasserspülung mußten die Flansche demontiert werden, um mit einer Sprühpistole Säurereste zu beseitigen, anschließend wurde der Resonator in einem Bad gespült, bis das Wasser einen spezifischen Widerstand von etwa $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ erreichte. Abgeschlossen wurde die naßchemische Präparation durch die Hochdruckwasserspülung (HPWR), bei welcher der Resonator mit Ultra-Reinstwasser durch einen Düsenkopf (vgl. Abb. 3.1) mit Saphirdüsen bei einem Druck von 100 bar knapp 2 h lang gespült wurde. Die HPWR der Proben erfolgte im Resonator-Torso D6, dem Teil eines für Untersuchungen zerteilten Resonators. Die beschriebenen Arbeiten wurden im Reinraum der Staubklasse 10000 bzw. 100 (für die HPWR) durchgeführt, die Lufttrocknung von Proben und Resonatoren fand in der Staubklasse 10 statt. Die Staubklasse ist definiert durch die Anzahl der Partikel pro Kubikfuß. Die Proben C und D waren im Gegensatz zu A und B vor der naßchemischen Präparation einer Schichtgetterbehandlung (Titanisierung) unterzogen worden, d. h. sie wurden unter Ti-Bedampfung 1 h bei 1400 °C und 3 h bei 1350 °C gehalten.

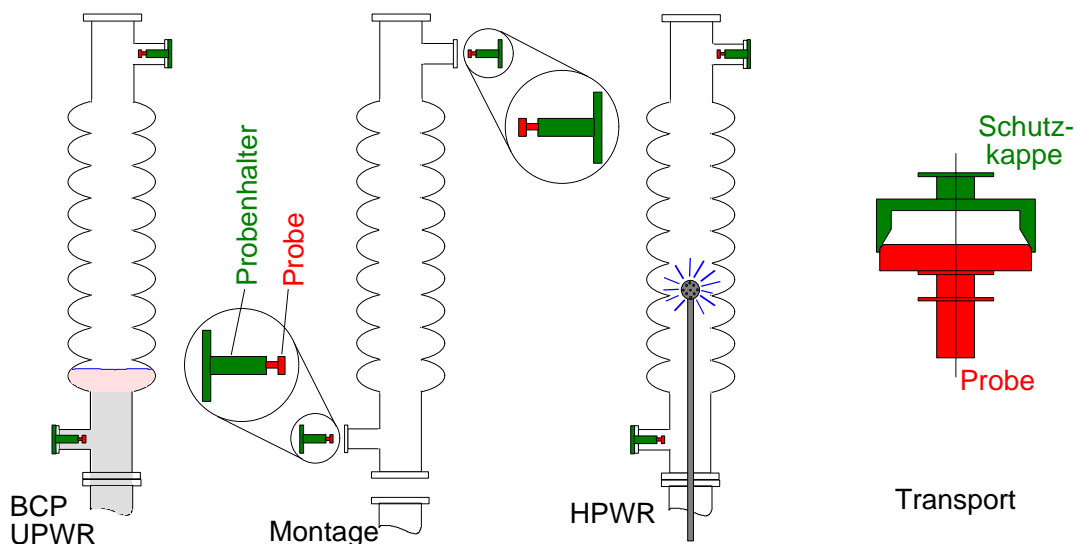


Abb. 3.1 Skizzierter Verlauf der "geschlossenen" naßchemischen Präparation von FE-Proben in TESLA-Resonatoren. Auf diese Weise erfahren die Proben alle für Resonatoren relevanten Präparationsschritte, wie BCP, UPWR, Montage und HPWR. Die Skizze rechts demonstriert, wie die Probenoberflächen beim Transport vom Reinraum der TTF in die UHV-Analysekammer vor Kontamination geschützt wurden.

Die Experimente an D2 und D3 dienten zum Test einzelner Präparationsschritte bzw. deren Modifikation. An diesen Proben war in vorangegangenen Experimenten eine offene Präparation und diverse Heizbehandlungen (HT's) vorgenommen worden. Hier wurde nun eine mögliche Kontamination durch einen eintägigen Aufenthalt ohne Bedeckung im TTF-Reinraum untersucht (D2T1 \rightarrow D2T2), die Füll-/Entleerdauer wurde verkürzt und die Position des letzten Wasserfilters der HPWR vor dem Resonator weiter in Richtung Resonator verlagert (Modifikation I; D2T3, D3T1). Zusätzlich wurde es vermieden, den Resonator und somit auch die Proben zwischen UPWR und HPWR trocken werden zu lassen (Modifikation II; D2T4). Weiterhin wurde getestet, ob auf einer Probe während der Montage eines Fundamentalkopplers an den Resonator neue Emissionsstellen erzeugt werden (D3T2).

Die Proben wurden jeweils nach der Präparation im TTF-Reinraum mit Schutzkappen bedeckt und nach Wuppertal versandt (siehe Abb. 3.1). Die Kappen wurden erst in der Analysekommer unter UHV wieder abgenommen.

b) Feldemissionsscans an den "geschlossen" naßchemisch präparierten Proben

Zur Ermittlung der Anzahldichte an Emittlern wurden bei den Proben A/B und C/D zuerst, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, FE-Scans ($\varnothing_{\text{Anode}} = 0,5 \text{ mm}$) mit einem Durchmesser von 13,5 mm und einem Elektrodenabstand von ca. 100 μm bei unterschiedlichen Feldstärken durchgeführt. Da die Probenoberflächen nach geschlossener BCP zum Rand hin etwas abgerundet waren, wurde die Meßdatenaufnahmesoftware dahingehend geändert, daß mit Hilfe des z -Piezotranslators eine von der Probenposition abhängige ellipsoidförmige Elektrodenabstandskorrektur vorgenommen werden konnte.

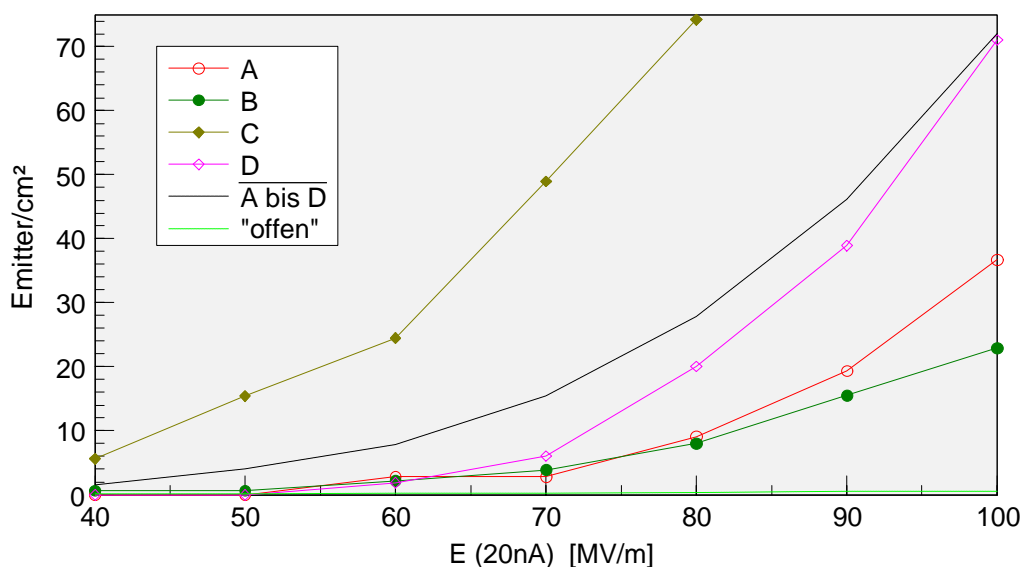


Abb. 3.2 Emitterdichte (einzeln und gemittelt) der in TESLA-Resonatoren präparierten Proben A, B, C und D in Abhängigkeit der Scanfeldstärke $E(20 \text{ nA})$. Im Vergleich dazu zeigt die grüne, gestrichelte Kurve den Status, der bei offener Präparation von FE-Proben erreicht wird [15, 57, 217].

In Abb. 3.2 ist die Anzahldichte der Emittter gegen die beim Scan angelegte elektrische Feldstärke eingezeichnet. Es ist keine Abhängigkeit der FE-Belastung von der Position der Probe im Resonator festzustellen. Das bedeutet, daß die unterschiedliche Zeitdauer (ca. 15 s bzw. 110 s für "unten" bzw. "oben") zwischen BCP und UPWR, in der sich die Proben in N_2 -Atmosphäre befinden, keine Auswirkungen auf den Erfolg der Präparation hatten. Die Proben C und D wurden im Unterschied zu A und B (HT bei 800 °C) titanisiert und befanden sich somit auch längere Zeit bei 1400 °C. Die höhere Emittterdichte dieser Proben ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf die unterschiedliche Vorgeschichte zurückzuführen. Zum einen sind bei längerer HT mit höherer Temperatur in einer Probe weniger Fremdmaterial-einschlüsse zu erwarten, die bei der BCP herausgelöst werden und zu partikulärer Verunreinigung führen könnten. Zum anderen hat sich in der Vergangenheit gezeigt, daß für die FE-Belastung vor allem die Qualität der zuletzt durchgeführten naßchemischen Behandlung entscheidend ist [15, 16].

c) Analysen einzelner Emittter

An den Proben A bis D wurden einzelne Emittter hinsichtlich FE-Eigenschaften, Morphologie und chemischer Zusammensetzung charakterisiert, um mehr über deren Verhalten, Art und deren mögliche Herkunft zu erfahren. Die Verteilung der Einsatzfeldstärke und der FN-Parameter von insgesamt 46 analysierten Emitttern sind in Abb. 3.3 zu sehen. Auf den Proben A und B wurden 17 bzw. 19 Emissionsstellen gemessen, auf C und D jeweils fünf. Da in Beschleunigungsresonatoren vor allem die "starken", d. h. bei niedriger Feldstärke auftauchenden Emittter problematisch sind, wurden diese in erster Linie zur Analyse ausgewählt.

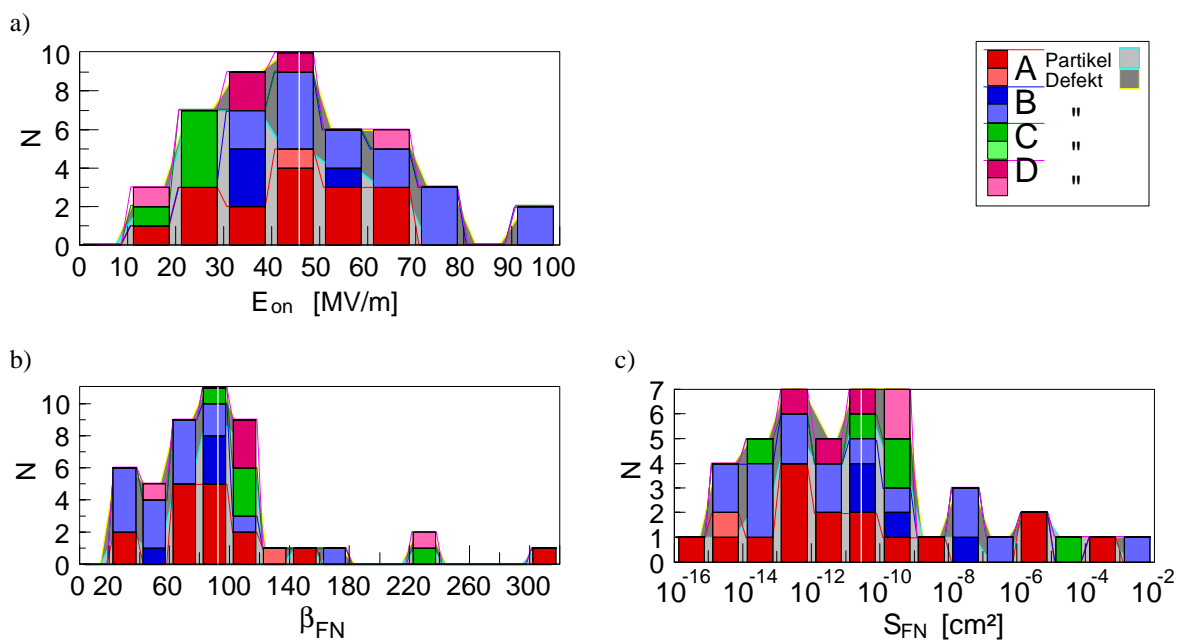


Abb. 3.3 Verteilung der Einsatzfeldstärke E_{on} (a) und der FN-Parameter β_{FN} (b) und S_{FN} (c) der auf den Proben A bis D analysierten Emittter, aufgeschlüsselt nach Proben und Emittterart. Die senkrechten weißen Linien zeigen die jeweiligen Mittelwerte.

Im Mittel besaßen die untersuchten Emittoren – wie in den Diagrammen durch die weißen Linien angedeutet – ein E_{on} von 46 MV/m, ein b_{FN} von 92 und ein S_{FN} von $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$.

Die SEM-Analyse der Emittoren zeigte im wesentlichen zwei Klassen von Emittoren, zum einen durchschnittlich $1,2 \mu\text{m}$ große Partikel, zum anderen großflächige mechanische Defekte (Kratzer, Riefen oder beschädigte, rauhe Oberfläche) mit einer mittleren Größe von $42 \mu\text{m}$. Die Größe eines Emittors wurde aus seiner Länge l und Breite b , von oben oder schräg oben ($J < 45^\circ$) betrachtet, mit $(l \cdot b)^{1/2}$ bestimmt. Die Größenverteilung der Emittoren ist in Abb. 3.4 dargestellt. Während als Emittoren auf Probe A meist (82% + 12% Krater) und auf Probe C nur Partikel gefunden wurden, befanden sich auf Probe B im allgemeinen (79%) emittierende Defekte. Drei der fünf auf D untersuchten Emittoren waren Partikel, zwei waren Defekte. Im Rahmen der (für die Proben C und D geringen) Statistik ist auch für die Emittorenart keine Abhängigkeit von der Position der Probe im Resonator während der Präparation festzustellen.

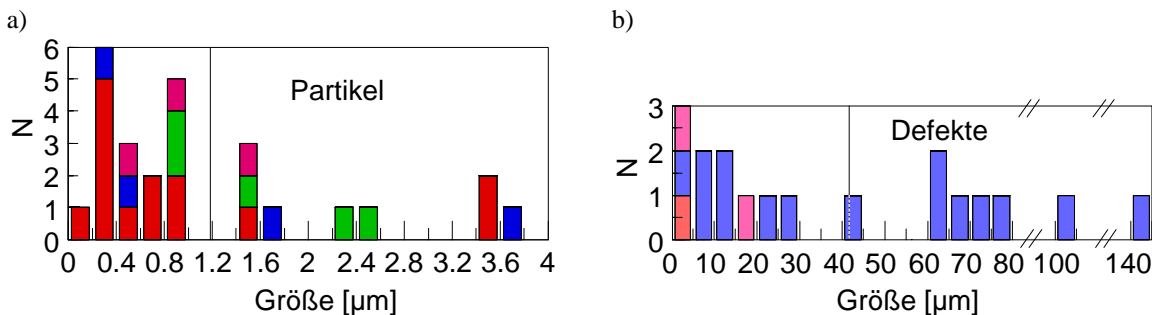


Abb. 3.4 Größenverteilung der auf den Proben A bis D analysierten Emittoren: a) Partikel, b) Defekte (Legende in Abb. 3.3). Die senkrechten gestrichelten Linien markieren die mittleren Größen.

Die grau ausgefüllten Kurven im Hintergrund von Abb. 3.3 schlüsseln die Verteilung der FE-Parameter unabhängig von der Probe nach Emittorenart auf. Man sieht, daß die untersuchten Partikelemittoren im Vergleich zu den Defekten durchschnittlich ein niedrigeres E_{on} ($39 \text{ MV/m} < 57 \text{ MV/m}$) und ein höheres b_{FN} ($100 > 79$) besitzen, aber ein annähernd gleich verteiltes S_{FN} ($4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$). Da die Auswahl der zu analysierenden Emittoren nach Stärke erfolgt und die Emittorenart zu diesem Zeitpunkt unbekannt war, läßt sich schließen, daß auf diesen Proben die Partikel durchschnittlich stärker emittierten als die Defekte. In Abb. 3.4 ist die Größenverteilung der analysierten Partikel und Defekte dargestellt. Die Mehrzahl der Partikel war weniger als $1 \mu\text{m}$ groß, die mittlere Größe der Partikel lag bei $1,2 \mu\text{m}$. SEM-Aufnahmen typischer emittierender Partikel von Probe A sind in Abb. 3.5, a) bis c), zu sehen. Es handelte sich hier oft um dünne, im SEM zum Teil durchsichtige, blattartige Partikel. Typische Partikel, wie sie auf Probe C gefunden wurden, sind in Abb. 3.6, a) bis c), gezeigt.

Bei den gefundenen Partikeln wurde versucht, eine Elementanalyse vorzunehmen. Dies erwies sich jedoch wegen der Größe und der Geometrie der Partikel meist als schwierig oder unmöglich. Im *in situ* SEM waren die sehr kleinen und – von schräg oben betrachtet – kontrastarmen Partikel in den meisten Fällen nicht zu sehen und bei den für AES notwendigen

Strahlstromeinstellungen in allen Fällen nicht zu erkennen. Bei der EDX, die eine Informationstiefe von mehreren Mikrometern besitzt, unterschied sich das Spektrum an einem Partikel nicht von der Referenz (Nb, C, N, O), in vier Fällen wurde ein leicht erhöhter und in zwei Fällen ein stark erhöhter C-Gehalt festgestellt.

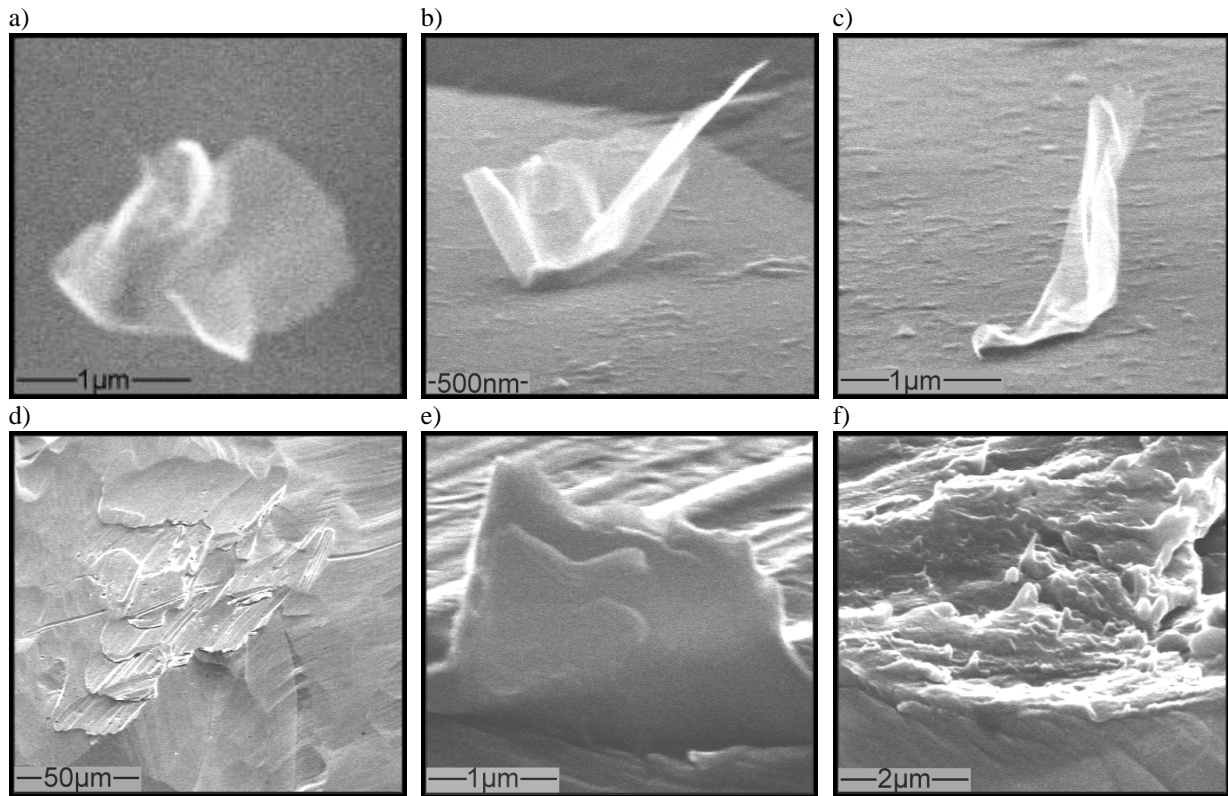


Abb. 3.5 SEM-Aufnahmen typischer Emittler auf Probe A: Partikel von oben (a) und seitlich (b) betrachtet ($E_{\text{on}} = 28 \text{ MV/m}$, $\mathbf{b} = 107$, $S = 1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$), c) anderes Partikel, seitlich betrachtet ($E_{\text{on}} = 28 \text{ MV/m}$, $\mathbf{b} = 310$, $S = 4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$). Typische Emittler auf Probe B: Emissionsstelle (e) mit $E_{\text{on}} = 47 \text{ MV/m}$, $\mathbf{b} = 103$, $S = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ in einem großflächigen Defekt (d), etwas unterhalb der Bildmitte) und f) emittierender Bereich in einem anderen Defekt ($E_{\text{on}} = 40 \text{ MV/m}$, $\mathbf{b} = 88$, $S = 2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$).

Die mittlere Größe der Defekte lag bei $42 \mu\text{m}$, SEM-Aufnahmen von Defekten auf Probe B bzw. D sind in Abb. 3.5 bzw. Abb. 3.6, d) bis f) gezeigt. Bei der Analyse stellte sich heraus, daß in diesen großflächigen Defekten die Emission im allgemeinen ihren Ursprung an Stellen hatte, an denen sich spitze, nach oben stehende Strukturen befanden (siehe z. B. Abb. 3.5 e, Abb. 3.6, e). Fünf Emissionsbereiche, die mit EDX analysiert wurden, unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung nicht von der Umgebung, fünf andere Stellen zeigten ein etwas erhöhtes C-Signal, davon eine Stelle zusätzlich ein erhöhtes O-Signal. Im Emissionsbereich eines weiteren Defektes wurde außerdem noch Na, W, Cr, und Fe gefunden. In einem Defekt, der an der Emissionsstelle kein Fremdmaterial aufwies, fanden sich Partikel, die W oder Fe, Cr und Ni enthielten.

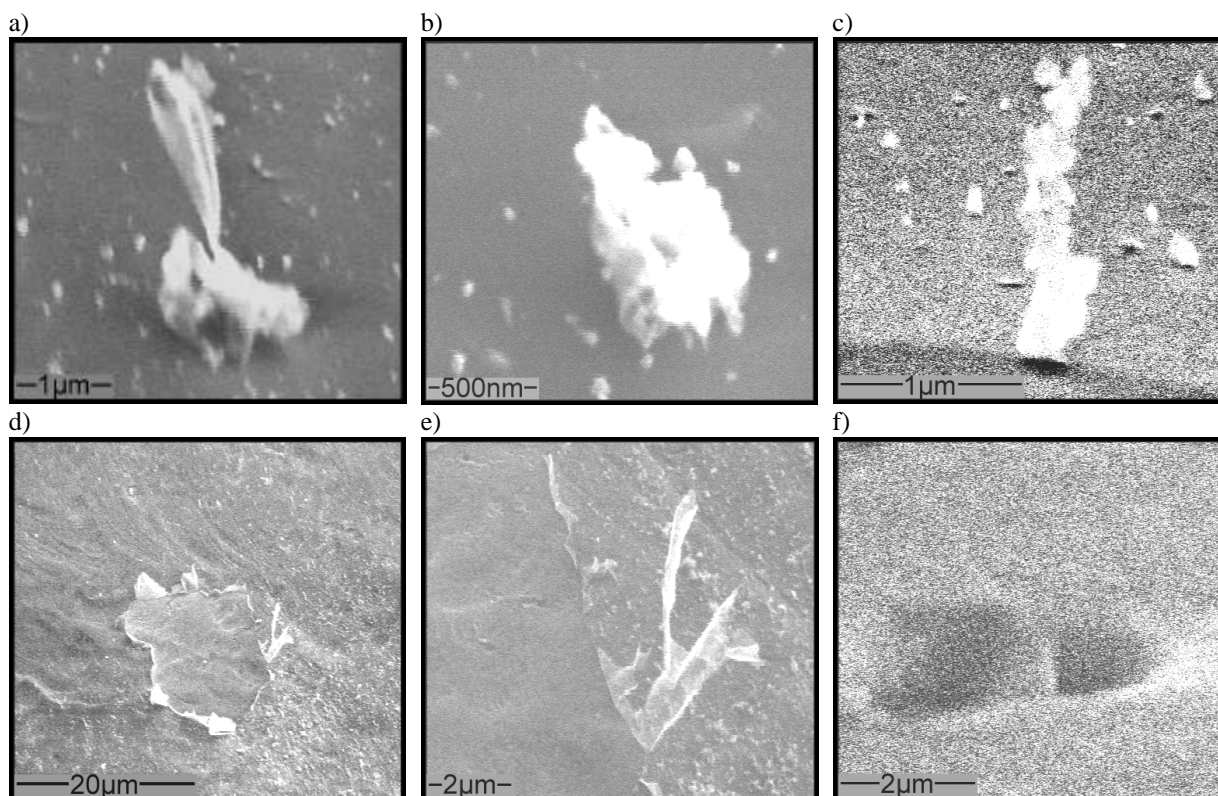


Abb. 3.6 SEM-Analyse von Emittlern auf Probe C (a) $E_{on} = 24$ MV/m, $b = 118$, $S = 6 \cdot 10^{-10}$ cm², b) $E_{on} = 19$ MV/m, $b = 98$, $S = 2 \cdot 10^{-5}$ cm², c) $E_{on} = 26$ MV/m, $b = 119$, $S = 6 \cdot 10^{-11}$ cm²) und Probe D: Emissionsstelle (e) mit $E_{on} = 12$ MV/m, $b = 233$, $S = 2 \cdot 10^{-10}$ cm² in einem Defekt (d) und f) ein anderer emittierender Defekt ($E_{on} = 62$ MV/m, $b = 43$, $S = 8 \cdot 10^{-10}$ cm²).

d) Auswirkungen auf den Betrieb von Resonatoren

Im folgenden sollen aus der mittleren FE-Belastung der analysierten Proben und den typischen Emissionsparametern die Konsequenzen für den Betrieb eines gleichermaßen feldemissionsbelasteten, neunzelligen TESLA-Resonators statistisch abgeschätzt werden.

Aus der FN-Charakteristik jedes analysierten Emitters bzw. aus den FE-Scans läßt sich eine Emitterdichte für $E < 40$ MV/m rekonstruieren. Aufgrund von Switch On-Prozessen stimmen diese jedoch zum Teil nicht, wie in Abb. 3.7a (A: ↓, D: ↓) dargestellt, mit den aus den Scans bestimmten Dichten überein. Bei den Proben A und D war beim jeweils ersten Scan (40 MV/m) noch kein Emitter aktiv, d. h. hier wurden die rekonstruierten Emitter mit $E(20 \text{ nA}) \leq 40$ MV/m erst oberhalb von 40 MV/m (genauer: zwischen 50 MV/m und 60 MV/m) "eingeschaltet". Der auf dem Scan von Probe B bei 40 MV/m vorhandene Emitter liefert auch erst bei $E = 40$ MV/m einen FE-Strom von 20 nA. Auf Probe C wurden nicht alle Emitter, die auf dem ersten Scan aktiv waren, analysiert. Emitteranalyse bzw. Auswertung des ersten Scans lassen den Schluß zu, daß bei 10 MV/m auf C kein Emitter aktiv war. Die bei 20 MV/m und 30 MV/m eingezeichnete Emitterdichte ist als Obergrenze anzusehen, da diese Emitter möglicherweise auch erst zwischen 30 MV/m und 40 MV/m aktiv wurden. In der über

alle vier Proben gemittelten Dichte wurden die rekonstruierten Emitters der Proben A und D für den Bereich unterhalb 40 MV/m aufgrund von Switch On nicht berücksichtigt.

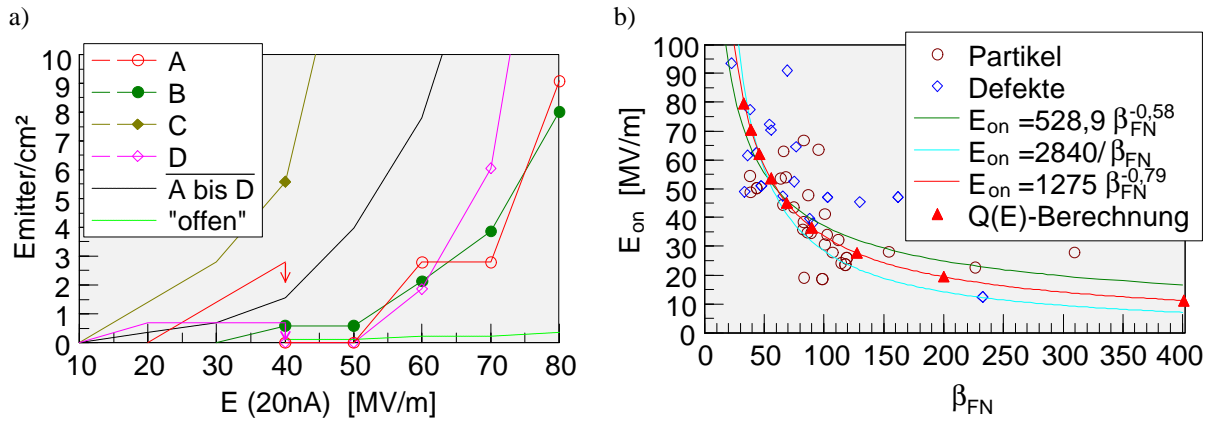


Abb. 3.7 a) Für $E \leq 40$ MV/m aus der $I(E)$ -Charakteristik der analysierten Emitters (mit $E_{\text{on}} < 40$ MV/m) berechnete Emitterdichte. Die über die Proben gemittelte Kurve wurde hinsichtlich aufgetretener Switch On-Ereignisse korrigiert. b) Experimentelle und sich daraus ergebende statistische Zusammenhänge zwischen E_{on} und β_{FN} .

Nach der FN-Gleichung würde man für statistisch gleichmäßig um einen Mittelwert streuende S_{FN} -Werte einen Zusammenhang $E_{\text{on}} \sim 1/\beta_{\text{FN}}$, wie in Abb. 3.7b durch die hellblaue Kurve gezeigt, erwarten. Aus den von diesen Proben vorliegenden Daten ergibt sich jedoch die Beziehung $E_{\text{on}} = 528,9(\beta_{\text{FN}})^{-0,58}$. Wie sich bereits in [16] gezeigt hat, beschreibt die " $1/\beta_{\text{FN}}$ "-Proportionalität besser die Randbereiche der experimentellen Daten und in Abb. 3.7b wird ebenfalls deutlich, daß dieser Zusammenhang bei den Emitters der Proben A bis D dem Bereich kleiner Einsatzfeldstärken eher gerecht wird. Um die nun folgende Abschätzung, wurde als Kompromiß für eine statistische Beschreibung die Beziehung $E_{\text{on}} = 1275(\beta_{\text{FN}})^{-0,79}$ gewählt. Damit läßt sich für jedes Feldstärkeintervall i der Emitterdichte ein $(\beta_{\text{FN},i}; S_{\text{FN},i})$ -Paar finden, das in der Intervallmitte einen Strom von 20 nA liefert. Z. B. für [20;30]MV/m ergibt $\beta_{\text{FN}} = 200$ und $S_{\text{FN}} = 1,13 \cdot 10^{-12}$ cm² nach Formel (1.5) bei 25 MV/m ($F = 4$ eV) einen Strom von 20 nA. Die für diese Berechnung gewählten Punkte sind in Abb. 3.7b eingezeichnet. Der Bereich maximaler elektrischer Oberflächenfeldstärke \hat{E} befindet sich in einem mehrzelligen Resonator an der Irisblende zwischen zwei Zellen. Für die neunzelligen TESLA-Resonatoren, deren Durchmesser an der Irisblende 7 cm beträgt, wurde eine "Hochfeld"-Fläche von $8 \cdot \pi \cdot 7 \text{ cm} \cdot 2 \text{ cm}$ abgeschätzt. Aus der Emitterdichte ergibt sich damit die Zahl ΔN_i der Emitters, die im E -Intervall i neu detektiert wurden. Nach Gleichung (1.22) und der Tatsache, daß in den betrachteten Resonatoren $\hat{E} = 2E_{\text{acc}}$ ist, beträgt der gesamte mittlere FE-Strom im Resonator

$$\bar{I}(E_{\text{acc}}) = \sum_i dN_i \bar{I}(\beta_{\text{FN},i}; S_{\text{FN},i}; F = 4 \text{ eV}; \hat{E} = 2E_{\text{acc}}), \quad (3.1)$$

wie in Abb. 3.8a durch die blaue Kurve wiedergegeben. In dieser Berechnung wurde angenommen, daß ein einzelner Emitters bei einem Strom zwischen 1 μA und 1000 μA zerstört

wird. Deshalb wurde die Zahl der Emittoren von dN_i (bei $1 \mu\text{A}/\text{Emitter}$) linear auf 0 bei $(1000 \mu\text{A}/\text{Emitter})$ reduziert. Weiterhin ist in diesem Diagramm der mittlere FE-Strom von drei charakterisierten Emittoren eingezeichnet (—), die auf den jeweils ersten FE-Scans vorhanden waren ($E_{\text{switch on}}(20 \text{ nA}) < 40 \text{ MV/m}$), und der FE-Strom des stärksten auf diesen Proben analysierten Emitters (—), der aber erst zwischen 60 MV/m und 70 MV/m zu emittieren begann.

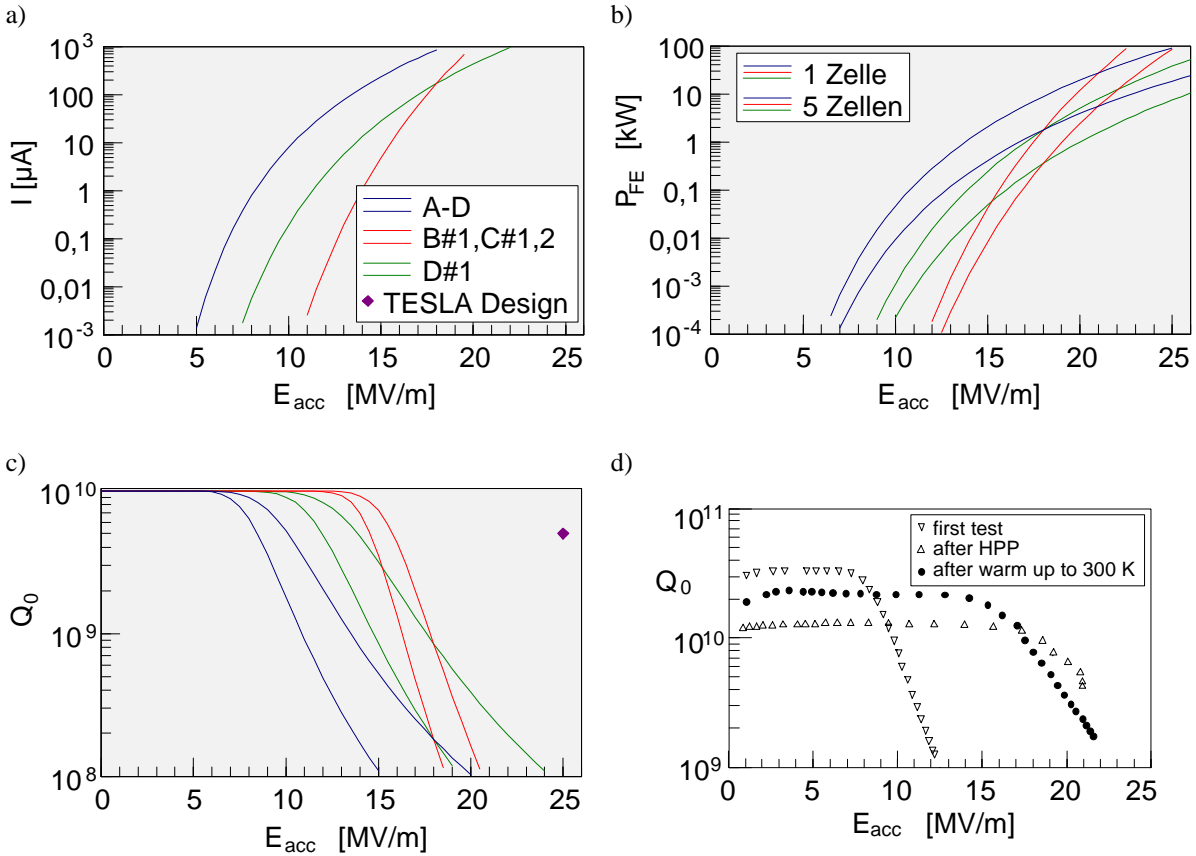


Abb. 3.8 a) FE-Strom (HF), berechnet aus der mittleren Emitterdichte $N(E)$ der Proben A bis D unter Verwendung typischer FN-Parameter und Skalierung auf die "Hochfeld"-Fläche von TESLA-Resonatoren. Außerdem wurde der FE-Strom für drei analysierte Emittoren mit $E_{\text{switch on}} < 40 \text{ MV/m}$ bzw. für den stärksten auf diesen Proben analysierten Emittoren (Probe D, #1) berechnet, b) Verlustleistung P_{FE} bei Beschleunigung der emittierten Elektronen über eine bzw. fünf Resonatorzellen, c) daraus resultierende Reduktion der Güte, d) experimentelle $Q_0(E)$ -Kurven [219] eines TESLA-Resonators mit FE.

Im Diagramm von Abb. 3.8b ist die Leistung P_{FE} dargestellt, die zur Beschleunigung der emittierten Elektronen über eine bzw. fünf Resonatorzellen der Länge $11,5 \text{ cm}$ mit dem jeweiligen E_{acc} notwendig ist. Geht man für die TESLA-Resonatoren von einem typischen Wert von 10^{10} für die unbelastete Güte aus, ergibt sich durch diese zusätzlichen Verluste eine "effektive" unbelastete Güte

$$Q_0 = \left(\frac{1}{10^{10}} + \frac{1038 \Omega/\text{m} \cdot P_{\text{FE}}}{1,04 \text{ m} \cdot E_{\text{acc}}^2} \right)^{-1}. \quad (3.2)$$

Das Diagramm in Abb. 3.8c enthält die aus der Statistik errechneten $Q_0(E_{acc})$ -Kurven und die Verläufe, die sich für die angegebenen Beispiele von charakterisierten Emittoren ergeben, wenn die emittierten Elektronen über eine bzw. fünf Resonatorzellen mit E_{acc} beschleunigt werden. Bei der statistischen Betrachtung setzt eine Reduktion der Güte bereits unterhalb von 10 MV/m ein. Die betrachteten Beispielmittler, deren wichtigste Eigenschaften in Tabelle 3.2 zusammengefaßt sind, beeinträchtigen die Güte bei etwas höheren E_{acc} . Im Vergleich zu den simulierten Kurven sind in Abb. 3.8d experimentelle $Q_0(E_{acc})$ -Kurven eines mit FE belasteten TESLA-Resonators mit ähnlichem Verhalten zu sehen. Sowohl die aus der Statistik als auch die aus konkret charakterisierten Emittoren abgeschätzte Gütereduktion macht deutlich, daß der sich in diesen Proben widerspiegelnde, gegenwärtige Stand der TTF-Präparation nicht für das zuverlässige Erreichen der momentanen Anforderungen (siehe TESLA Designwert in Abb. 3.8c) und schon gar nicht für zukünftig angestrebte noch höhere Beschleunigungsgradienten [23] ausreicht. Ein direkter Vergleich zwischen den Proben und den Resonatoren, in denen sie präpariert wurden, ist bisher wenig sinnvoll, da der letzte und unter Umständen ausschlaggebende Schritt der naßchemischen Präparation der Proben nicht im jeweiligen Resonator (C23 oder C24) vorgenommen wurde, sondern im zerteilten Resonator D6. Resonator C24 wies im ersten Test eine erhebliche FE-Belastung bei $E_{acc} \geq 5$ MV/m auf [220], was mit der hohen FE-Belastung der Proben C und D dennoch gut übereinstimmt. Der Resonator C23 wurde nicht getestet. Für den Fall, daß Resonator und Proben gemeinsam eine vollständige Präparation durchlaufen, wäre der Vergleich erst bei einer höheren Statistik wirklich sinnvoll, da schon einer oder wenige starke, stabile Emittoren einen Resonator limitieren können.

Tabelle 3.2 FE-Parameter von konkreten Emittoren, für die $Q_0(E_{acc})$ berechnet wurde. $E_{acc,on}$ ist definiert durch $Q_0(E_{acc,on})/Q_0(0) = 0,9$.

Emittor	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]	$E_{switch\ on}$ [MV/m]	$E_{acc,on}$ [MV/m] 1 (5) Zelle(n)	SEM-Aufnahme
Probe B #1	48	66	$2 \cdot 10^{-11}$	< 35	} 14,1 (13,1)	Abb. 3.6 a)
Probe C #1	24	118	$6 \cdot 10^{-10}$	< 34		
Probe C #2	19	98	$2 \cdot 10^{-5}$	< 39		
Probe D #1	12	233	$2 \cdot 10^{-10}$	[60;70]	11,4 (10)	Abb. 3.6 d) und e)

e) Test und Modifikation einzelner Präparationsschritte

Als Maßnahmen zur Fehlerdiagnose und zur Verbesserung der Präparation wurden einzelne Schritte bzw. deren Modifikation hinsichtlich der FE-Belastung auf den Proben D2 und D3 untersucht. Die Ergebnisse sind im Vergleich zu den Proben A bis D im Diagramm der Abb. 3.9 dargestellt, wobei nur durch die jeweilige Behandlung neu entstandene Emittoren berücksichtigt sind. Es wurden nur bei 50 MV/m und 80 MV/m FE-Scans durchgeführt. Abb. 3.10 zeigt die FE-Scans bei 80 MV/m.

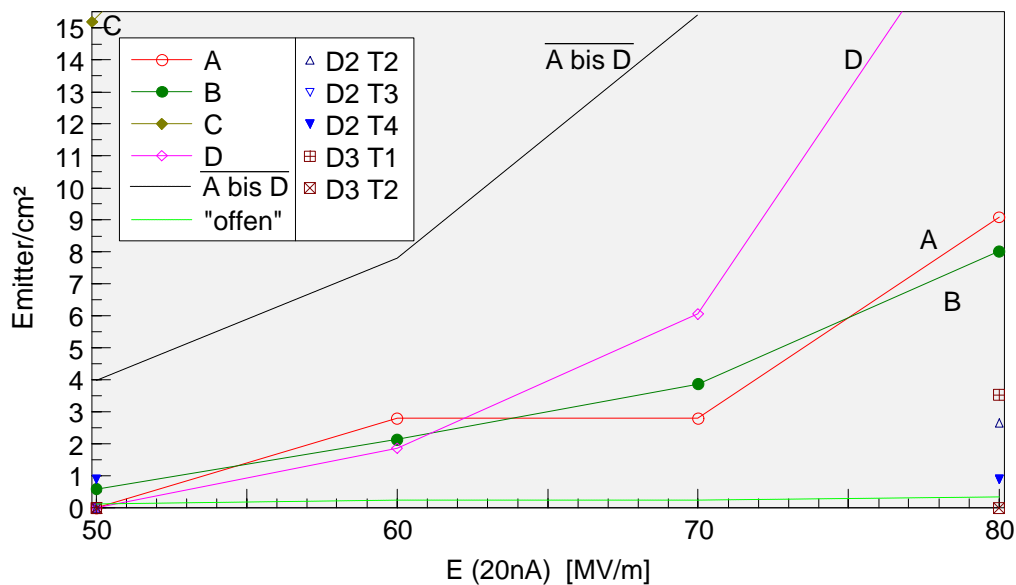


Abb. 3.9 Emitterdichte bei 50 MV/m und 80 MV/m nach Durchführung von teilweise modifizierten Einzelschritten der TTF-Präparation an den Proben D2 und D3. Zum Vergleich enthält das Diagramm die Daten der komplett präparierten Proben A bis D (einzeln und Mittelwert) und der besten Ergebnisse nach offener Probenpräparation [15, 57, 217].

Die Probe D1 – diese war bereits für vorangegangene Experimente naßchemisch präpariert worden – wurde noch einmal charakterisiert (D2T1), nach Hamburg geschickt und blieb dort 24 h unbedeckt im Reinraum der TTF in Staubklasse 10. Der Vergleich mit den daraufhin in Wuppertal durchgeführten FE-Scans (D2T2) zeigt bei 80 MV/m fünf neue Emitter (Abb. 3.10: D2T2, ●). Die beiden Emitter am unteren Scanrand befinden sich allerdings nicht im Scanbereich von D2T1 und sind außerdem als randbedingte Artefakte einzustufen, da der Probenrand durch die BCP bereits beträchtlich abgerundet war und dort beim Transport die Schutzkappen aufliegen. Sechs Emitter von D2T1 sind auf D2T2 nicht mehr vorhanden, bei zwei "spike"-förmigen Emittern (Abb. 3.10: D2T1, ●) handelt es sich allerdings um sehr instabile Emitter, die durch den ersten FE-Strom bei der Messung sofort zerstört wurden. Zwei weitere Emitter (Abb. 3.10: D2T1, ●) sind vermutlich aufgrund der Meßfehler von 10% bis 15% im Scan von D2T2 nicht mehr vorhanden, zwei Emitter (Abb. 3.10: D2T1, ●) sind jedoch definitiv verschwunden. Aufgrund der Scandaten ist eine Zerstörung dieser Emitter durch einen FE-Strom nicht anzunehmen. Es stellt sich daher die Frage, ob eine mechanische Einwirkungen beim Versenden der Proben für das Verschwinden der Emitter verantwortlich sein kann.

Zuverlässige Aussagen über die Herkunft der Emitter auf den Proben A bis D sind nicht zuletzt aufgrund der problematischen und daher nicht unbedingt zuverlässigen Elementanalyse schwer zu treffen. Sollten derartig kleine Partikel während der BCP auf die Proben gelangt sein, wären sie durch die nachfolgende UPWR und HPWR sicherlich nicht einfach zu entfernen. Hierfür kann es nur von Vorteil sein, die Zeitdauer zum Füllen und Entleeren der Resonatoren zu verkürzen (Modifikation I; D3T1) und das Trocknen der Oberfläche zwischen

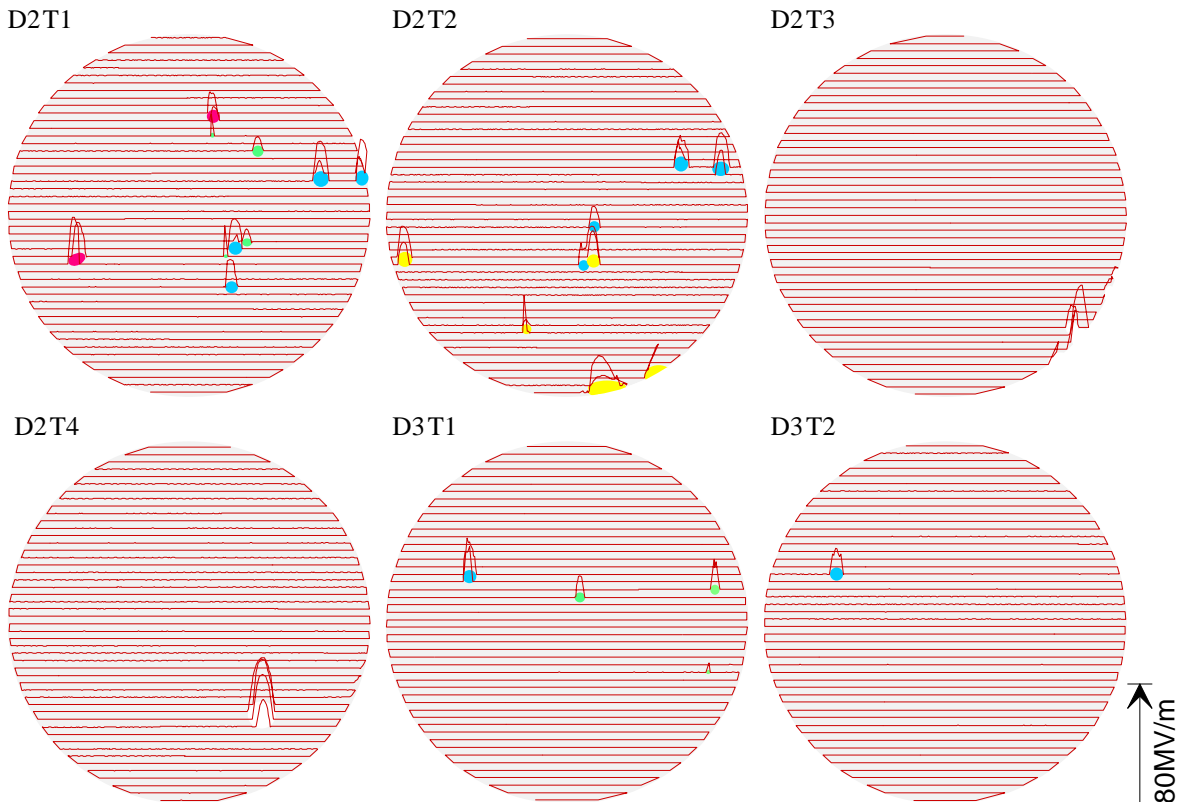


Abb. 3.10 FE-Scans ($\varnothing_{\text{Scan}} = 12 \text{ mm}$, $\varnothing_{\text{Anode}} = 0,5 \text{ mm}$) bei 80 MV/m zum Test einzelner Präparationsschritte. Der typische Elektrodenabstand betrug $100 \mu\text{m}$, der Schwellstrom 20 nA .

UPWR und HPWR zu vermeiden (Modifikation II; D2T4). Eine Kontamination durch die Wasserspülung selbst ist hier im Falle der HPWR nicht auszuschließen, da sich ursprünglich nach dem letzten Partikelfilter noch ein Ventil und – was nicht zu vermeiden ist – die restliche Leitungsstrecke und der Sprühkopf mit den Düsen befand. Ein Verlagern des letzten Partikelfilters möglichst weit an das Ende der Leitungsstrecke (Modifikation I; D2T3) sollte dieses Risiko der Kontamination nun verringern.

Die auf den Proben A bis D gefundenen Defekte sind – soweit sich dies aus der SEM-Analyse schließen läßt – größtenteils auf mechanische Einwirkung zurückzuführen. Da derartige Defekte bereits nach geringer chemischer Politur keine starke FE mehr zeigen würden (vergleiche [15, 16]) und keine Ätzdefekte gefunden wurden, ist deren Herkunft in den der BCP folgenden Schritten zu suchen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt die Ursache dieser Defekte daher in Verunreinigungen, die durch die HPWR auf die Probe "geschossen" wurden. Diese Vermutung wird durch die Tatsache unterstützt, daß in den Defekten bei der EDX Komponenten von Edelstahl, der im Bereich der Zuleitungen verwendet wird, gefunden wurden. Das bereits erwähnte Verlagern der Position des letzten Wasserfilters der HPWR vor dem Resonator weiter in Richtung Resonator (Modifikation I; D2T3) sollte deshalb auch zur Vermeidung derartiger Beschädigungen der Oberfläche beitragen.

Nach den rein präparativen Maßnahmen sind Montagemaßnahmen zur "Herstellung" betriebsfertiger Resonatoren im allgemeinen unumgänglich. Aus diesem Grund befand sich

die Probe D3 während der Montage eines Fundamentalkopplers im Resonator C26. Dabei wurde auf dieser Probe bis zu einer elektrischen Feldstärke von 80 MV/m (Abb. 3.10: D3T2) kein neuer Emitter erzeugt. Dieses Ergebnis macht erneut deutlich, daß das Verpacken und Versenden der Proben selbst keine Emitter verursacht. Die FE-Belastung der Proben spiegelt also in der Tat die Qualität der vorherigen Präparation wider.

Die Analyse einzelner Präparationsschritte zeigt, daß keiner der getesteten Schritte im Rahmen der noch geringen Statistik als außergewöhnlich kritisch anzusehen ist. Die etwas höhere Emittendichte von D3T1 bei 80 MV/m im Vergleich zu D2T3 und D2T4 bzw. die Entfernung vorhandener Emitter durch eine HPWR (D2T3) macht das Potential und die Wichtigkeit dieses Verfahrens deutlich. Allerdings sollte an den Parametern der HPWR (Druck, Dauer, Düsen) noch gearbeitet werden und die verwendeten Materialien, besonders am Ende der Leitungsstrecke, sollten überprüft werden. Zur Vermeidung eventueller "Sekundäreffekte" wie Beschädigungen durch losgelöste und durch den Wasserstrahl beschleunigte Verunreinigungen könnte es sinnvoll sein, mit einem stufenweise ansteigenden Druck zu arbeiten. Kritische Oberflächen sollten möglichst immer durch zusätzliche Maßnahmen vor Kontamination geschützt werden (D2T1). Unumgängliche Montagevorgänge wie die Montage des Fundamentalkopplers sind zwar risikobehaftet, aber führen, wie der Test D3T2 deutlich macht, nicht zwangsläufig zu einer zusätzlichen FE-Belastung. Dies zeigte sich auch an einem zeitlich parallel zu den beschriebenen Tests präparierten TESLA-Resonator (C23), der bestückt mit allen Komponenten bis $E_{acc} = 27$ MV/m keine FE aufwies und insgesamt $E_{acc} = 32$ MV/m erreichte. Der Resonator C26, in dem eine Probe während der Hauptkopplermontage eingebaut war (D3T2), wurde noch nicht einzeln getestet, erreicht aber definitiv höhere Gradienten als $E_{acc} = 20$ MV/m [220].

Bis auf eine Ausnahme (D2T4) bei 50 MV/m und in allen Fällen bei 80 MV/m zeigten die nach den einzelnen Schritten (D2, D3) durchgeführten FE-Scans eine geringere FE-Belastung als jede einzelne der vorher "komplett" präparierten Proben (A bis D). Es ist anzunehmen, daß die sich abzeichnenden Verbesserung auf die eingeführten Modifikationen zurückzuführen sind. Die guten Ergebnisse der offener Präparation werden zwar (noch) nicht erreicht, es wird aber deutlich, daß das Potential für Verbesserungen vorhanden ist.

3.1.2 Elektrochemisch-mechanische Politur an Niob-, Kupfer- und Edelstahl-Kathoden

In den meisten Labors kommt bei der Präparation von Nb-Resonatoren die zu Beginn des Kapitels beschriebene BCP zum Einsatz [100, 101, 216, 221-223]. Kristallite mit unterschiedlicher Kristallorientierung werden bei dieser Art der Oberflächenpolitur verschieden schnell abgetragen, weshalb eine polykristalline Nb-Oberfläche mit mehreren Mikrometern Rauigkeit zurückbleibt. Da sich eine glattere Fläche möglicherweise leichter von

Kontamination befreien läßt und weniger HF-Verluste verursacht [224], liegt darin unter Umständen das Potential für eine Verbesserung der Präparationsverfahren. Rauigkeiten im Nanometerbereich erreicht man mit Abtragsverfahren wie der Elektropolitur [225, 226] oder mit mechanischen Politurverfahren [15, 16, 227]. Experimentelle Daten an elektropolierten Nb-Resonatoren sind in [228] zu finden, für FE-Messungen an elektropolierten Cu-Kathoden sei auf [9, 229, 230] verwiesen. Die Auswirkungen mechanischer Politurverfahren wie der Drehbehandlung mit Diamantwerkzeug und der Politur mit Schleifmitteln auf die FE von Nb-, Cu- und Al-Kathoden wurden in vorangegangenen Arbeiten mit dem FERM untersucht [15, 16]. Im folgenden werden die früheren Resultate an chemisch und mechanisch polierten Kathoden mit Messungen an Proben aus Niob, Kupfer und Edelstahl verglichen, die mit einer Kombination aus elektrochemischer und mechanischer Politur, "Electro-Chemical Buffing" (ECB) genannt, präpariert worden waren. Diese Studie erfolgte im Rahmen der Kooperation mit der TJNAF (CEBAF).

a) Präparation der Proben

Beim 1976 entwickelten Prozeß der ECB [231] bildet sich durch Elektrolyse auf der Oberfläche eine passivierend wirkende, isolierende Schicht. Wie in Abb. 3.11 schematisch dargestellt, reduziert bzw. beseitigt eine runde, sich drehende Elektrode, die teilweise mit Schabern ausgerüstet ist, diese Schicht an hervorstehenden Unebenheiten, so daß diese Stellen bevorzugt elektrochemisch abgetragen werden. Als Elektrolyt wird standardmäßig eine 20%-ige Lösung von Natriumnitrat (NaNO_3) verwendet. An den Elektroden liegt eine Gleichspannung von 10 V bis 20 V an und die Elektrolyttemperatur darf $40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigen. Nach Angaben von Ultrafinish Technology, die dieses Verfahren durchführt, erzielt man damit eine deutlich geringere Oberflächenrauigkeit als mit einer Elektropolitur.

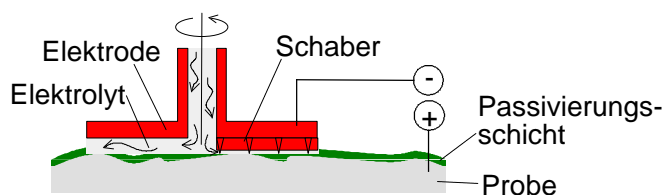


Abb. 3.11 Skizze zur Funktionsweise des ECB-Verfahrens.

An zwei Nb- (PK13 und PK14), einer Cu- (Cu8) und an zwei Edelstahlproben (SS1 und SS2) wurden bei Ultrafinish Technology mit ECB nominell $30\text{ }\mu\text{m}$ – an den Rändern etwas mehr – abgenommen. Der Elektrolyt wurde mit Wasser-, Azeton- und nochmaliger Reinstwasserspülung entfernt, anschließend wurden die Proben mit N_2 -Gas getrocknet und vakuumverpackt.

Bei der TJNAF wurden die Proben in Azeton und Methanol mit Hilfe von Ultraschall nochmals gereinigt. Zur Simulation einer geschlossenen Präparation in einem Resonator erfolgte die anschließende HPWR in einem geschlossenen Behälter. Abschließend wurden die Proben im Reinraum mit Methanol gespült, um deren Oberfläche schnell zu trocknen.

b) FE-Messungen an elektrochemisch-mechanisch polierten Proben

Die FE-Belastung dieser Proben wurde aus runden Scans mit Durchmessern zwischen 9 mm und 13,5 mm, in wenigen Fällen aus quadratischen Scans der Größe 5x5 mm² ermittelt. Die Emitterdichten sind in Abb. 3.12a dargestellt. Im Vergleich dazu ist die mittlere Emitterdichte der geschlossen an der TTF präparierten Proben A bis D (siehe Kapitel 3.1.1) eingezeichnet. Mit einer Ausnahme (SS2) weisen die ECB-geglätteten Proben eine geringere FE-Belastung als jede einzelne der Proben A bis D auf. Die Emitterdichten liegen etwa im

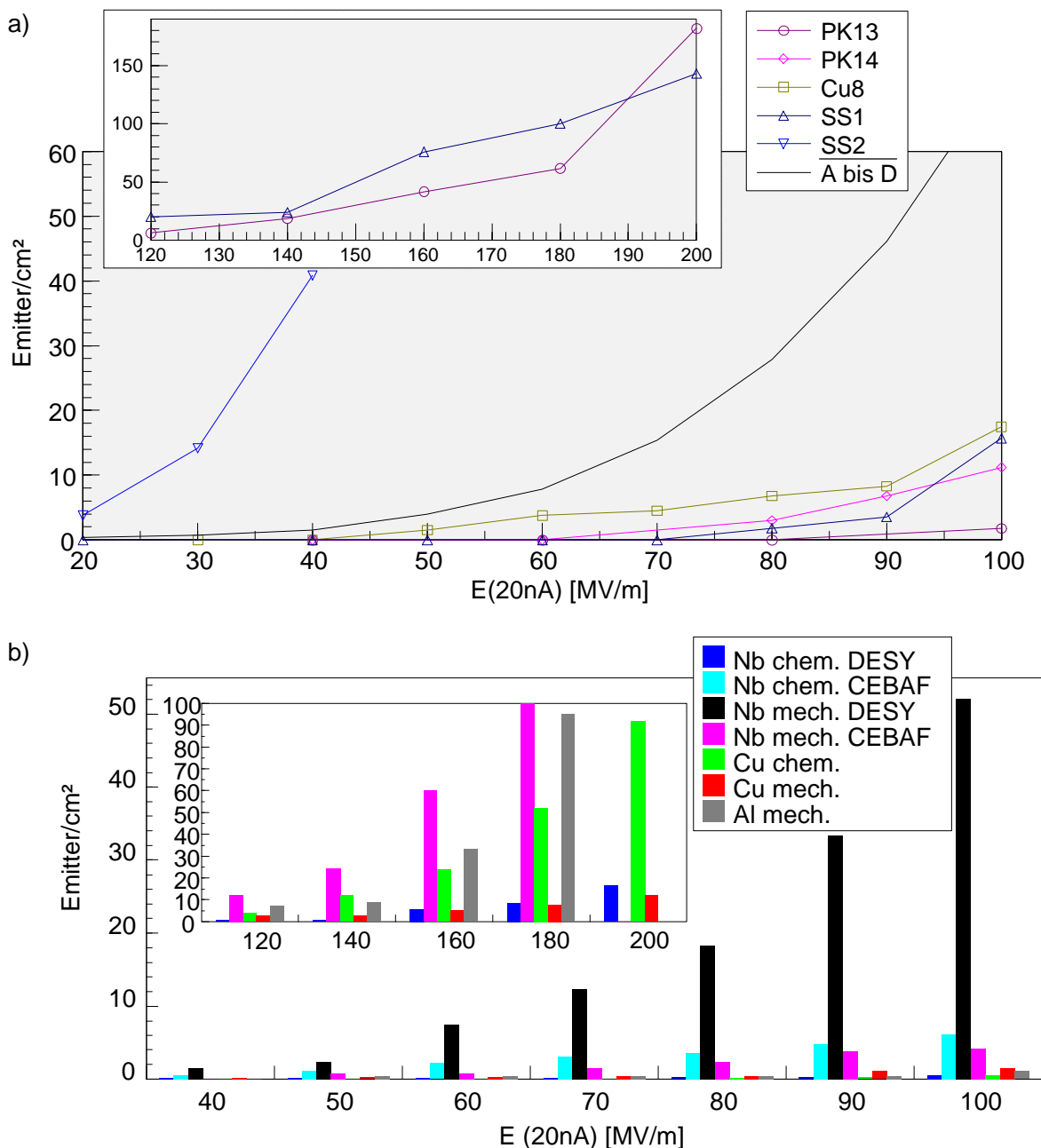


Abb. 3.12 Emitterdichte der mit ECB präparierten Proben im Vergleich zu den geschlossen naßchemisch präparierten Nb-Proben A bis D (a) und sowohl chemisch als auch mechanisch polierten Proben aus Nb, Cu und Al [15, 16] (b).

Bereich der Proben D2 und D3, an denen einzelne TTF-Präparationsschritte getestet und modifiziert worden waren. Aufgrund der beträchtlichen Diskrepanz zwischen SS2 und den anderen Kathoden nach ECB ist anzunehmen, daß bei der Präparation dieser Probe unbeabsichtigt etwas anders verfahren wurde. SS2 wird deshalb nicht als für diese Präparation typischer Fall betrachtet.

Die HPWR dieser Proben wurde zwar in einem geschlossenen Behälter vorgenommen, um eine Resonatorpräparation nachzuempfinden, trotzdem sind diese eher mit den Resultaten nach offener Präparation, die in Abb. 3.12b dargestellt sind [15, 16], zu vergleichen. Die beiden Nb-Proben (PK13, PK14) liegen in der Emitterdichte bis $E = 60$ MV/m unterhalb, bis 100 MV/m etwa im Bereich der früher am CEBAF sowohl naßchemisch als auch manuell mechanisch polierten Nb-Proben. Oberhalb 100 MV/m weist PK13 weniger Emitter auf als die am CEBAF manuell mechanisch polierte Nb-Probe. Die an einer luftgedämpften Drehbank mit Diamantwerkzeug durchgeführte mechanische Behandlung (Abb. 3.12b, "Nb mech. DESY") erwies sich für Nb als gänzlich ungeeignet. Die bisher besten an Proben erzielten Ergebnisse ("Nb chem. DESY") wurden jedoch sowohl bei niedrigen (bis 100 MV/m) als auch bei hohen elektrischen Feldern (bis 200 MV/m) von den ECB-geglätteten Proben nicht erreicht.

Innerhalb der getesteten mechanischen Politurverfahren erweist sich ECB als das beste Verfahren für Nb. Die glatteren ECB-behandelten Proben scheinen jedoch gegenüber den rauheren chemisch polierten Oberflächen keinen entscheidenden Vorteil erbracht zu haben (vergleiche in Abb. 3.12: PK13, PK14 mit "Nb chem. CEBAF"). Es ist daher anzunehmen, daß der entscheidende Schritt in der Präparation die abschließende Reinigungsbehandlung war.

An Kupfer wurden mit der abschließenden Reinigung am DESY sowohl bei der mechanisch "gedrehten" als auch bei der chemisch polierten Probe bessere Ergebnisse als mit ECB erzielt.

Mit SS1 und SS2 wurden im FERM erstmals Edelstahlproben untersucht. Die Emitterdichte von SS1 lag im Rahmen der anderen ECB-geglätteten Proben, während die von SS2 überdurchschnittlich hoch war. Auch bei elektrischen Feldern bis 200 MV/m zeigt SS1 ähnliche Resultate wie PK13.

Die mittleren FE-Parameter der auf diesen Proben vorhandenen Emitter sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Die Parameter bewegen sich im Rahmen früher auf anderen Proben analysierter Emitter. Im allgemeinen werden auf einer Probe vorwiegend die stärkeren Emitter zur Charakterisierung Probe ausgewählt, weshalb sich die FE-Belastung einer Probe auch qualitativ in den mittleren E_{on} widerspiegelt.

Durch das ECB war die Oberflächenrauigkeit dieser Proben so gering, daß im SEM keine Strukturen zu erkennen waren. Bei der *in situ* SEM-Analyse – die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3.3 zu sehen – blieb die Emitterart aufgrund des schlechten Kontrastes in 31% der

Fälle unklar. Nach den bisherigen Erfahrungen läßt sich jedoch sagen, daß es sich dabei mit hoher Wahrscheinlichkeit um submikrometergroße Partikel handelt, da mechanische Defekte im allgemeinen mehrere Mikrometer groß sind und auch mit dem *in situ* SEM gut zu erkennen sind. Eine externe SEM-Analyse der Emittter wäre aufgrund fehlender "sichtbarer" Strukturen nicht oder nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich gewesen.

Tabelle 3.3 Mittlere FE-Parameter von Emitttern auf den ECB-geglätteten Proben. Ebenfalls angegeben ist der statistische Fehler der N auf jeder Probe analysierten Emittter.

Probe	N	$\overline{E_{\text{on}}}$ [MV/m]	$\overline{b_{\text{FN}}}$	$\overline{S_{\text{FN}}}$ [cm ²] ($\pm\Delta$) [†]	Emitterart (SEM):
					Partikel/unklar/Krater/Defekt
PK13	11	87 ±9	59 ±16	1·10 ⁻¹¹ ($\pm 1,1$)	4 / 2 / 1 / 3
Cu8	2	43 ±5	168 ±2	4·10 ⁻¹⁵ ($\pm 0,7$)	0 / 2 / 0 / 0
SS1	16	95 ±10	43 ±6	3·10 ⁻¹¹ ($\pm 0,7$)	6 / 7 / 1 / 2
SS2	8	27 ±3	188 ±30	2·10 ⁻¹² ($\pm 0,4$)	7 / 0 / 0 / 0

[†]) Logarithmische Mittelung, also eigentlich $10^{\overline{\log S_{\text{FN}}} \pm \Delta}$.

Wie schon im FE-Verhalten bildete die Probe SS2 auch in den Ergebnissen der SEM-Analyse eine Ausnahme. Bei allen auf dieser Probe analysierten Emitttern handelte es sich um Partikel der Größenordnung 10 µm, während die Größe der emittierenden Partikel auf den anderen Proben im Bereich von ca. 1 µm oder darunter lag.

Insgesamt hat sich also gezeigt, daß glattere Oberflächen, wie sie durch mechanische Politurverfahren zu erreichen sind, zumindest für Nb-Oberflächen bisher keine besseren Resultate bezüglich der FE-Belastung zur Folge haben. Entscheidend ist vielmehr die Qualität der Abschlußbehandlung, speziell der zuletzt durchgeführten Wasserspülung. Was die FE betrifft, sind mit der ECB gute Resultate zu erreichen (vergleiche PK13) und es liegen im Gegensatz zur "Spezialdrehbehandlung" (Abb. 3.12b; "Nb mech. DESY", "Cu mech.", "Al mech.") keine signifikanten materialspezifischen Vorteile dieses Verfahrens für das ein oder andere Material vor.

Auf der in CEBAF manuell mechanisch polierten Nb-Probe blieben auf der Oberfläche trotz HPWR Reste des Poliermittels zurück, die sich zwar bezüglich EFE als unkritisch erwiesen, in Resonatoren jedoch zu zusätzlichen HF-Verlusten führen könnten. Aus diesem Grund werden mechanische Politurverfahren wie das "Tumbling", bei dem ein Resonator mit Poliermaterial gefüllt und gedreht wird, am japanischen Nationalen Labor für Hochenergiephysik (KEK) nur als Vorbehandlung eingesetzt, um den Betrag der (elektro-) chemisch von der Oberfläche abzunehmenden Schicht zu reduzieren [227]. Auch auf den ECB-behandelten Proben waren im SEM über die Oberfläche verteilt dunkle Stellen zu erkennen, die vom ECB zurückgeblieben waren.

Ein Nb-Resonator, der parallel zu den geschilderten Experimenten mit diesem Verfahren präpariert worden war, wies erhebliche HF-Verluste auf, die zu einem magneto-thermisch

induzierten Zusammenbruch der Supraleitung führten (Quench). Mit zunehmender chemischer Abtragung der Oberfläche verbesserte sich das Verhalten des Resonators [232].

3.1.3 Konditionierung von Emittlern

Die Ergebnisse in Kapitel 3.1.1 haben gezeigt, wie schwierig die Bekämpfung der EFE in Resonatoren mit präparativen Mitteln ist. Selbst unter den besten Resultaten nach offener Probenpräparation befand sich auf einer der Proben beispielsweise ein Emittor mit $E_{on} = 31$ MV/m [15]. Bei einer im Mittel guten Präparation von Resonatoren können also in einzelnen Fällen einer oder wenige starke Emittor auftreten und die Leistungsfähigkeit eines Resonators limitieren. Um jedoch einen FE-belasteten Resonator nicht erneut einer naßchemischen Präparation unterziehen zu müssen, versucht man Emittor durch Verfahren wie dem "High Peak Power Processing" (HPP) oder durch "He-Processing" zu zerstören [20, 21, 223]. Ein Emittor wird dabei durch hohe Ströme, Ionenbeschuß und/oder Entladungen zerstört. In mehrzelligen Resonatoren ist bei einer hohen elektrischen Feldstärke nur selten ein Emittor allein aktiv und die Emittor sind für Analysen schwer zugänglich. Um daher verläßliche Daten bezüglich Strombelastbarkeit einzelner Emissionsstellen zu gewinnen, wurde damit begonnen, die Auswirkungen hoher Ströme auf Emittor mit Hilfe des FERM zu untersuchen. Zudem wurde an Emissionsstellen mit Hilfe der IG die Wirkung von Ar-Ionenbeschuß getestet, um erste Anhaltspunkte für die Anwendbarkeit von He-Processing zu erhalten.

a) Die Zerstörung von Emittoren durch hohen Strom

Die Experimente zum I -Processing wurden an jeweils fünf Emittoren auf den Proben A und B vorgenommen. Dabei wurden, wie in Abb. 3.13 für einen typischen Fall dargestellt, der Emissionsstrom und das elektrische Feld bei jedem Emittor so lange erhöht, bis eine deutliche, im allgemeinen abrupte Abschwächung der Emission auftrat. Vor der Zerstörung zeigten die Emittor instabiles, partiell "FN-artiges" Verhalten, hinterher stabiles FN-Verhalten bei

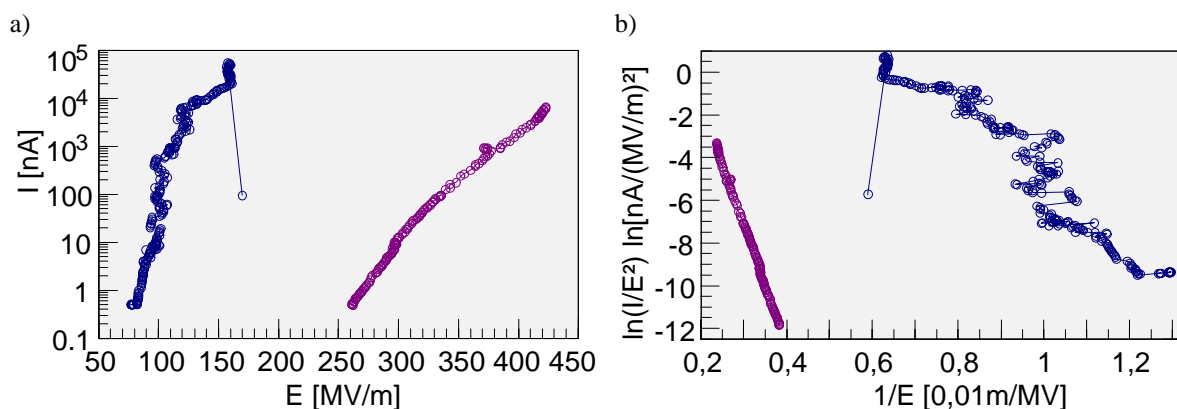


Abb. 3.13 Typisches $I(E)$ -Verhalten während und nach Stromkonditionierung in a) halb-logarithmischer und b) FN-Darstellung am Beispiel von Emittor #6 auf Probe A.

Tabelle 3.4 FE-Parameter von Emittlern auf den Proben A und B vor und nach Zerstörung durch hohen Strom I_{destr} . Die Partikel bzw. der Emissionsbereich der Defekte ist dabei (zum Teil) weggeschmolzen, so daß der Emittler nur noch rudimentär vorhanden war (⊙), oder es kam zu (mehrfachen) Entladungen (⊗).

Probe/ Emittler	vor:					nach Stromkonditionierung:				SEM
	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]	I_{destr} [μA]	j_{destr} [A/cm ²]	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]		
A#2	28	310	$4 \cdot 10^{-16}$	9,2	$6,1 \cdot 10^7$	234	9,5	$2 \cdot 10^{-7}$	Partikel, ⊙	
A#3	36	82	$7 \cdot 10^{-10}$	62	$4,0 \cdot 10^7$	133	26	$3 \cdot 10^{-11}$	Partikel, ⊗	
A#6	54	68	$6 \cdot 10^{-11}$	55	$9,0 \cdot 10^6$	264	9,5	$6 \cdot 10^{-9}$	Partikel, ⊗	
A#10	28	154	$1 \cdot 10^{-13}$	330	$1,0 \cdot 10^8$	109	-	-	Partikel, ⊙, Abb. 3.14	
A#15	67	83	$2 \cdot 10^{-15}$	62	$1,6 \cdot 10^6$	88	48	$5 \cdot 10^{-13}$	Partikel, ⊗	
B#8	35	86	$7 \cdot 10^{-11}$	0,9	$1,2 \cdot 10^5$	88	-	-	Partikel, ⊙, Abb. 3.15 a	
B#9	47	162	$1 \cdot 10^{-14}$	9,2	$1,1 \cdot 10^7$	96	-	-	Defekt, ⊙, Abb. 3.16	
B#17	47	103	$2 \cdot 10^{-14}$	2000	$3,0 \cdot 10^8$	79	-	-	Defekt, ⊗, Abb. 3.17	
B#18	51	48	$7 \cdot 10^{-8}$	<700	$<5,2 \cdot 10^7$	166	-	-	Defekt, -	
B#19	50	44	$5 \cdot 10^{-8}$	1800	$2,0 \cdot 10^9$	188	-	-	Partikel, ⊙, Abb. 3.15 b	

deutlich höheren Feldstärken.

In Tabelle 3.4 sind die wichtigsten Daten zur Stromkonditionierung parasitärer Emittler zusammengestellt. Der zur Zerstörung eines Emitters notwendige Strom I_{destr} lag zwischen 0,9 μA und 2000 μA. Bei den angegebenen Stromwerten handelt es sich um einen Gesamtstrom, der zwischen Probe und Erde fließt. Neben dem reinen FE-Strom sind ionisiertes Restgas und desorbierte, ionisierte Gase von der Anode zu berücksichtigen. Bei den experimentellen Verhältnissen – ein Druck von ca. $9 \cdot 10^{-10}$ mbar und eine durch vorherige Messungen "konditionierte" Anode – dürften diese Anteile jedoch nicht gravierend sein. Der

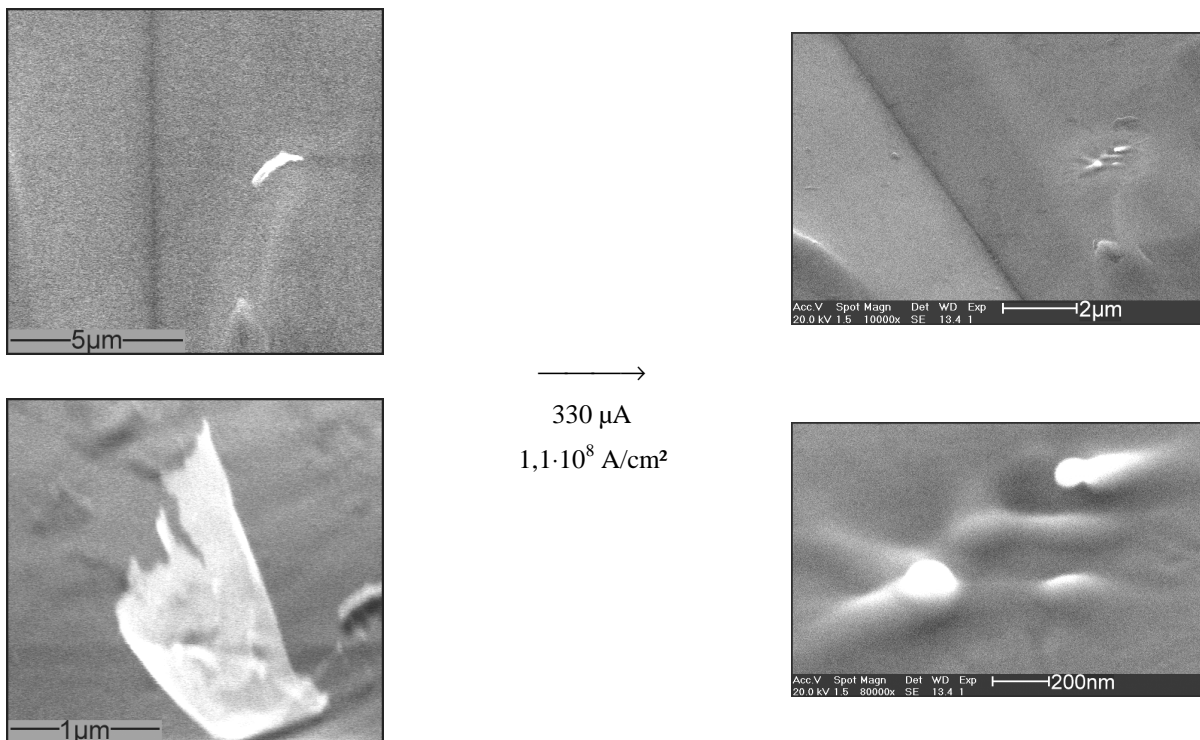


Abb. 3.14 SEM-Analyse der Umgebung eines Emitters (#10) auf Probe A und Aufnahme im Detail, vor und nach Stromkonditionierung. Das Partikel ist durch den hohen Strom völlig weggeschmolzen.

reine FE-Strom dürfte somit etwas geringer ausfallen, sein Anteil am Gesamtstrom läßt sich jedoch aufgrund instabilen FE-Verhaltens nicht quantifizieren. Kurz vor Erreichen des maximalen Stromes kann die Gas- und damit die Ionenkonzentration, wie unten diskutiert, durch verdampftes Emittmaterial lokal erheblich zunehmen. In diesem Fall ist auch ein deutlicher Anteil am Gesamtstrom durch Ionisation und Sekundärelektronen, die von auftreffenden Ionen ausgelöst werden, zu erwarten.

Geht man von einem Emissionsmechanismus basierend auf geometrischer Feldüberhöhung durch Mikrospitzen aus, läßt sich mit Hilfe von Gleichung (1.8) und der SEM-Analyse eine effektive Emissionsfläche S_{geo} und somit eine lokale Stromdichte j_{destr} angeben, bei der die Zerstörung des jeweiligen Emitters stattgefunden hat. Die Zunahme von S_{geo} mit steigendem Strom (vergleiche Abb. 2.3) wurde bei dieser Berechnung ebenfalls berücksichtigt. Die Werte für j_{destr} reichen von $1,2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ bis $2,0 \cdot 10^9 \text{ A/cm}^2$ und liegen im Mittel bei $2,6 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$. Abschätzungen für das Schmelzen von Emitttern in Resonatoren aufgrund Joule'scher Erwärmung ergeben Stromdichten von 10^7 A/cm^2 bis 10^9 A/cm^2 [223, 233, 234], was mit den hier erzielten Ergebnissen gut übereinstimmt. Diese Stromdichten sind ebenfalls mit Literaturwerten zur DC-Feldemission der Größe 10^7 A/cm^2 [235] oder 10^9 A/cm^2 [236, 237] vergleichbar.

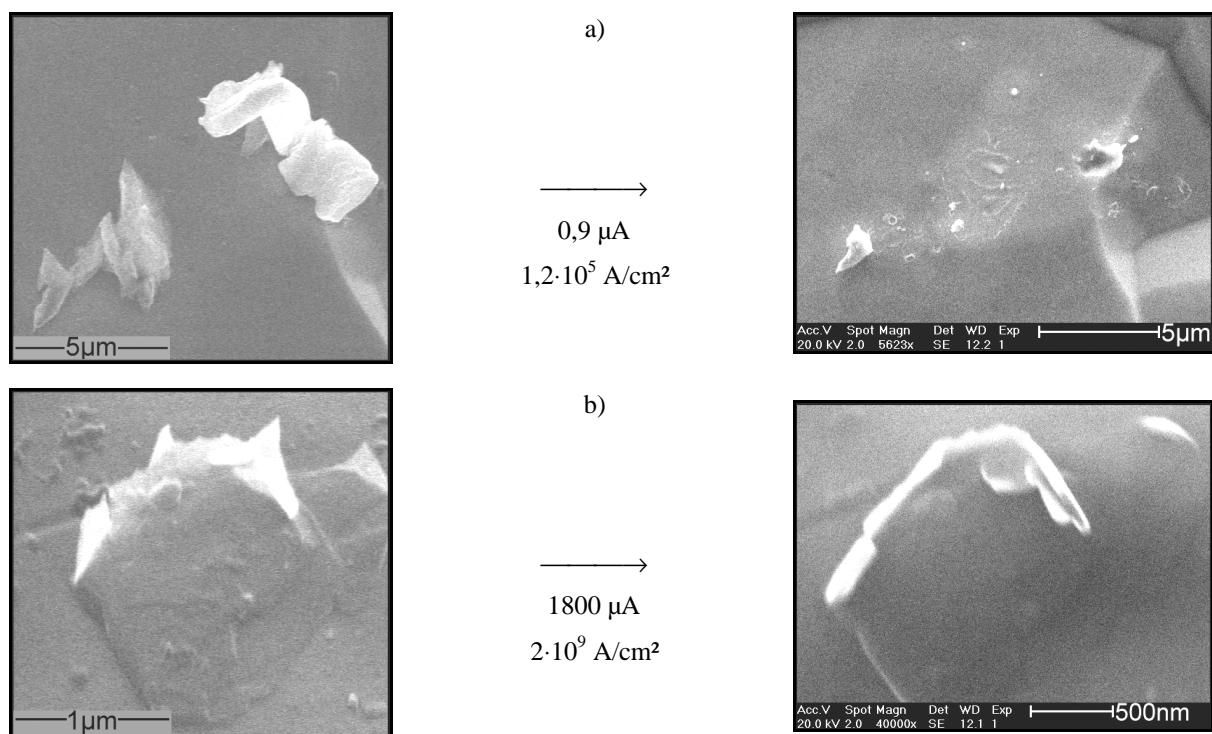


Abb. 3.15 Weitere SEM-Analysen von zwei Emitttern (#8, #19) auf Probe B, die durch Stromkonditionierung a) ganz oder b) teilweise geschmolzen sind.

Mit einer Ausnahme wurde an diesen Emissionsstellen vor und nach dem Stromkonditionierung eine SEM-Analyse durchgeführt. In Abb. 3.14 ist ein Beispiel für ein emittierendes Partikel zu sehen, das durch den hohen Strom fast ganz weggeschmolzen ist. Es

sind, wie beim Partikel in Abb. 3.15 a, nur noch Reste an den ehemaligen Kontaktstellen zwischen Partikel und Probe vorhanden. Eine Emitterzerstörung dieser Art, d. h. ein völliges oder partielles (siehe Abb. 3.15 b) Schmelzen, fand bei vier von sieben Partikeln statt. Bei den anderen Partikeln kam es zu Entladungen und damit verbunden zu einer völligen Zerstörung des Emissionsbereiches.

Zwei Defekte, die mit hohem Strom deaktiviert worden waren, wurden ebenfalls mit dem SEM analysiert. Einer davon, eine hochstehende Spitze am Ende eines Kratzers, ist durch einen Strom von $9,2 \mu\text{A}$ völlig weggeschmolzen. Wie in Abb. 3.16 zu sehen ist, kam es dabei in der Umgebung des Emitters zu mehreren "kleinen" Entladungen, die jedoch nicht zu einer großflächigen ($\sim 10 \mu\text{m}$) Zerstörung um den Emissionsbereich führten. Am anderen Defekt (siehe Abb. 3.17) löste die Belastung mit hohem Strom, wie schon an drei der sieben analysierten Partikel, mehrfache Entladungen aus und führte im Emissionsgebiet zur Bildung von Kratern.

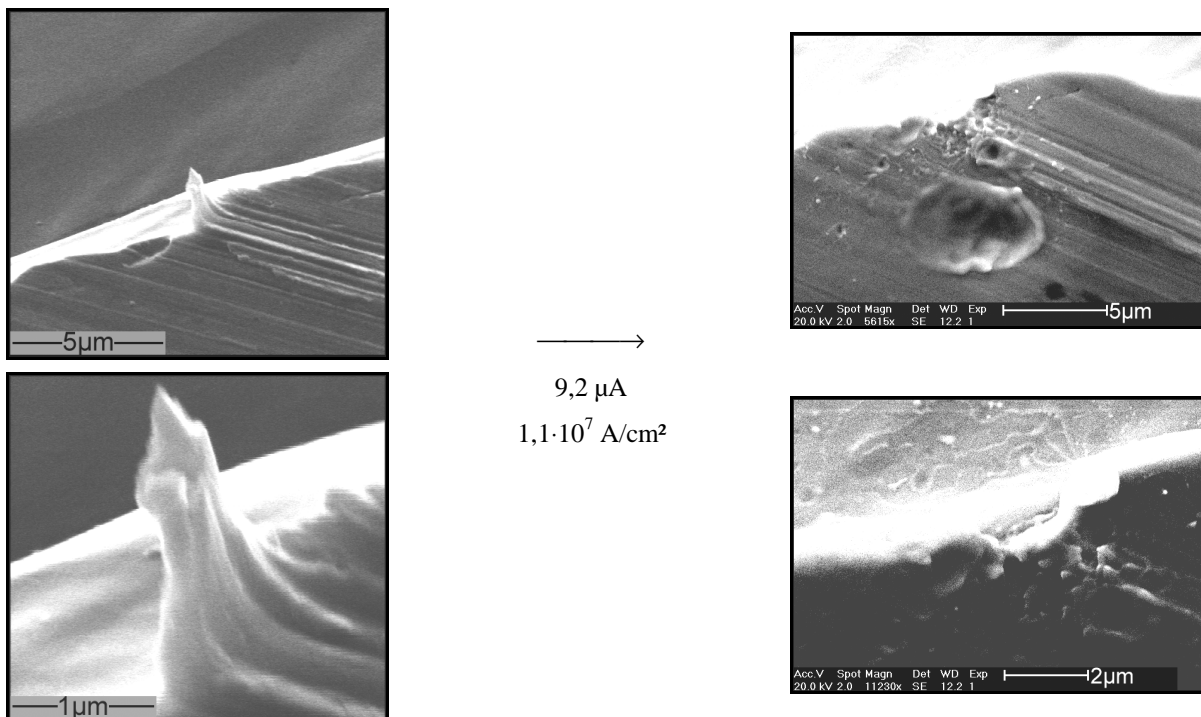


Abb. 3.16 SEM-Analyse eines Defektes (#9) auf Probe B, bevor und nachdem die emittierende Spitze durch Stromkonditionierung weggeschmolzen ist.

Die aus den gemessenen Strömen und der Geometrie berechneten elektrischen Stromdichten sind ausreichend hoch, um das Schmelzen einer emittierenden Struktur (Abb. 3.14, Abb. 3.15, Abb. 3.16) durch Joule'sche Erwärmung und Erwärmung aufgrund des Nottingham-Effektes (siehe Kapitel 1.1.1) zu erklären. Da solche Prozesse auf einer Zeitskala von Nanosekunden bis Mikrosekunden ablaufen [223, 236], sind mit der Erwärmung verbundene Abweichungen im $I(E)$ -Verlauf experimentell hier nicht festzustellen. Hinzu

kommt, daß aufgrund von Fluktuationen und Switching die $I(E)$ -Kurven selten lineares FN-Verhalten über den ganzen gemessenen Bereich zeigen.

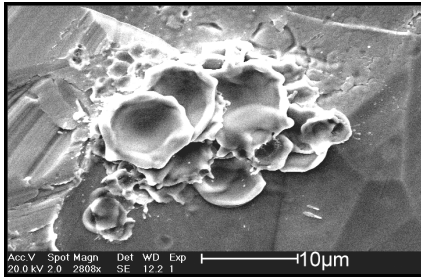


Abb. 3.17 SEM-Aufnahme des Emitters (B #17) von Abb. 3.5 d) und e) nach dessen Zerstörung durch mehrfache Entladung bei einem Strom von 2000 µA ($3 \cdot 10^8$ A/cm²).

Das Restgas und von der Anode desorbierte Gase allein dürften für Entladungen in dem zum Teil beobachteten Ausmaß (z. B. Abb. 3.17) nicht ausreichend sein. In diesem Fall ist in Anlehnung an [223] ein Szenario vorstellbar, bei dem der Emitter aufgrund der Erwärmung zu schmelzen beginnt. Aus dem verdampften Emittermaterial bildet sich durch die emittierten Elektronen ein Plasma. Die positive Raumladung der Ionen führt zu einer zusätzlichen Feldüberhöhung. Positiv geladene Ionen werden zudem zur Emissionsstelle beschleunigt und fördern die Erwärmung/Zerstörung der Oberfläche. Der FE-Strom kommt trotz der beginnenden Zerstörung des Emitters nicht sofort zum Erliegen, da zum einen das Feld durch die Raumladung überhöht wird, zum anderen wurden die Experimente im "constant current mode" vorgenommen, d. h. bei einer Abschwächung des FE-Stromes wird die Spannung von der Regelung erhöht. Ein vorher eingestellter Maximalwert kann hier allerdings nicht überschritten werden. Im allgemeinen befinden sich neben dem "Hauptemitter" etwas schwächere Emitter, die aufgrund der geschilderten Vorgänge ebenfalls zu emittieren und möglicherweise auch zu schmelzen beginnen. Dieser ganze sich zum Teil selbst verstärkende Prozeß führt schließlich explosionsartig zu einer völligen Zerstörung des Emitters und des umliegenden Bereiches.

Bei den durchgeführten Experimenten kam es nicht in allen Fällen zu diesen "starken" Entladungen mit großflächig aufgeschmolzener Oberfläche. Ein möglicher Grund dafür könnte sein, daß für derartige explosionsartige Vorgänge eine gewisse "kritische" Gasdichte erforderlich ist [223]. Diese könnte nicht erreicht werden, wenn z. B. aufgrund der Emittergröße oder der Wärmeleitfähigkeit zur Kathode nicht genügend Material in einer gewissen Zeit verdampft wird. Ein weiteres Kriterium könnte die Existenz ausreichend starker "Nachbaremitter" sein, die zur Verstärkung des Prozesses führen, und schließlich könnte noch – apparativ bedingt – der Spannungswert eine Rolle spielen, welcher von der Regelung bei nachlassendem Strom erreicht werden kann.

In rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen von Emittern in Resonatoren, die durch HPP zerstört wurden, beobachtete man in vielen Fällen einen sogenannten "Starburst", d. h. der entstandene Entladungskrater liegt in einer dunklen (verringerte SE-Ausbeute) sternförmigen Fläche [223, 233, 234]. Dieses Phänomen wurde auch nach Entladungen in DC-

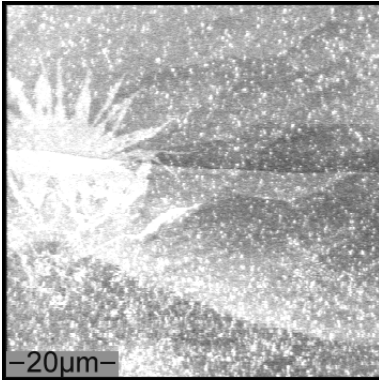


Abb. 3.18 SEM-Aufnahme eines "Starbursts", der aufgrund einer Entladung bei einem der FE-Scans entstanden ist.

Experimenten beobachtet [233, 238] und ist mutmaßlich auf die Wirkung des Plasmas, das während einer Entladung entsteht, und des Emissionsstromes zurückzuführen [223]. Der genaue Mechanismus, speziell das Entstehen der eigentümlichen Sternenform, ist noch nicht geklärt. Erstmals wurde auch in den Wuppertaler Untersuchungen zur FE ein Starburst beobachtet. Dieser befand sich auf der Probe D und ist vermutlich bei einer Entladung während eines FE-Scans entstanden. Wie die *ex situ* SEM-Aufnahme ($U_B = 19 \text{ kV}$) in Abb. 3.18 zeigt, ist der sternförmige Bereich im Gegensatz zu den Ergebnissen anderer Gruppen heller (erhöhte SE-Ausbeute).

In vielen Experimenten hat sich gezeigt, daß HPP ein durchaus wirksames Mittel zur Bekämpfung der EFE in Resonatoren ist [20, 223]. Es gelingt jedoch nicht immer, einen Emitter durch HPP zu beseitigen. Es kann sogar vorkommen, daß durch die explosionsartige Zerstörung – wie sie beim HPP von Resonatoren im allgemeinen auftritt – neue Emitter entstehen oder eine nicht FE-bedingte Reduktion der Güte auftritt. Es wäre deshalb günstiger, auch für Resonatoren ein Verfahren zu finden, bei dem nur die emittierende Spitze ganz oder auch nur zum Teil zerstört wird, wie es bei einem Teil der im FERM durch Konditionierung deaktivierten Emitter der Fall war. Ein Schritt in der Entwicklung "schonenderer" Konditionierungsverfahren wäre z. B. einen Emitter über eine gewisse Zeit mit einem Strom knapp unterhalb von I_{destr} zu belasten.

b) Der Ionenbeschuß von Emittlern

Die Deaktivierung von Emissionsstellen durch He-Processing wird der Abstumpfung oder Abtragung durch Ionenbeschuß [21], einer Änderung der Oberflächenzusammensetzung durch Ionenimplantation [239] und der Desorption von Gasen durch auftreffende He-Ionen [21, 240] zugeschrieben. Mikroskopische Untersuchungen haben aber auch gezeigt, daß ein Teil der Emissionsstellen wie beim HPP durch Entladungen zerstört wird [223]. Was letztendlich bei Emittlern in Resonatoren vorgefallen ist, bei denen keine "explosive" Zerstörung stattgefunden hat, bleibt unklar, da diese Emitter im SEM nicht mehr lokalisiert werden konnten.

Um derartige Prozesse besser zu verstehen, wurden vier Feldemitter auf Probe A solange gezielt mit Ionen beschossen, bis sich deren Emissionseigenschaften deutlich änderten. Der

Beschuß erfolgte mit ungerastertem Strahl bei einem Einfallswinkel von 24° mit einfach ionisiertem Argon mit einer Energie von 1 keV. Als Einstellungen wurde der Modus "sanft, schnell" für schnellste Abtragung bei 1 keV (vergleiche Kapitel 2.1.5) gewählt.

Tabelle 3.5 FE-Parameter von vier Emittlern auf Probe A vor dem Ionenbeschuß und vor bzw. nach der "Beschuß-Sequenz", bei der die Emission jeweils deutlich schwächer wurde.

Emitter	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]	N/A [1/m ²]	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]	N/A [1/m ²]	E_{on} [MV/m]	b_{FN}	S_{FN} [cm ²]
#1	28	107	$1 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{21}$	44	89	$1 \cdot 10^{-12}$	$9,3 \cdot 10^{21}$	70	59	$2 \cdot 10^{-13}$
#4	44	75	$6 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{21}$	48	44	$4 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{22}$	104	37	$8 \cdot 10^{-13}$
#11	19	83	$2 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{21}$	27	99	$4 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{22}$	40	65	$9 \cdot 10^{-10}$
#13	48	87	$4 \cdot 10^{-13}$	$6,4 \cdot 10^{21}$	59	62	$6 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{22}$	98	33	$3 \cdot 10^{-11}$

Die wichtigsten "Stationen", was Veränderung der FE-Eigenschaften in Abhängigkeit der Ionendosis N/A betrifft, sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt. Abgesehen von stabilitätsbedingten Schwankungen in den Parametern ließ sich mit zunehmender Ionendosis eine Zunahme in der Einsatzfeldstärke und meist eine Abnahme in b_{FN} feststellen, während S_{FN}

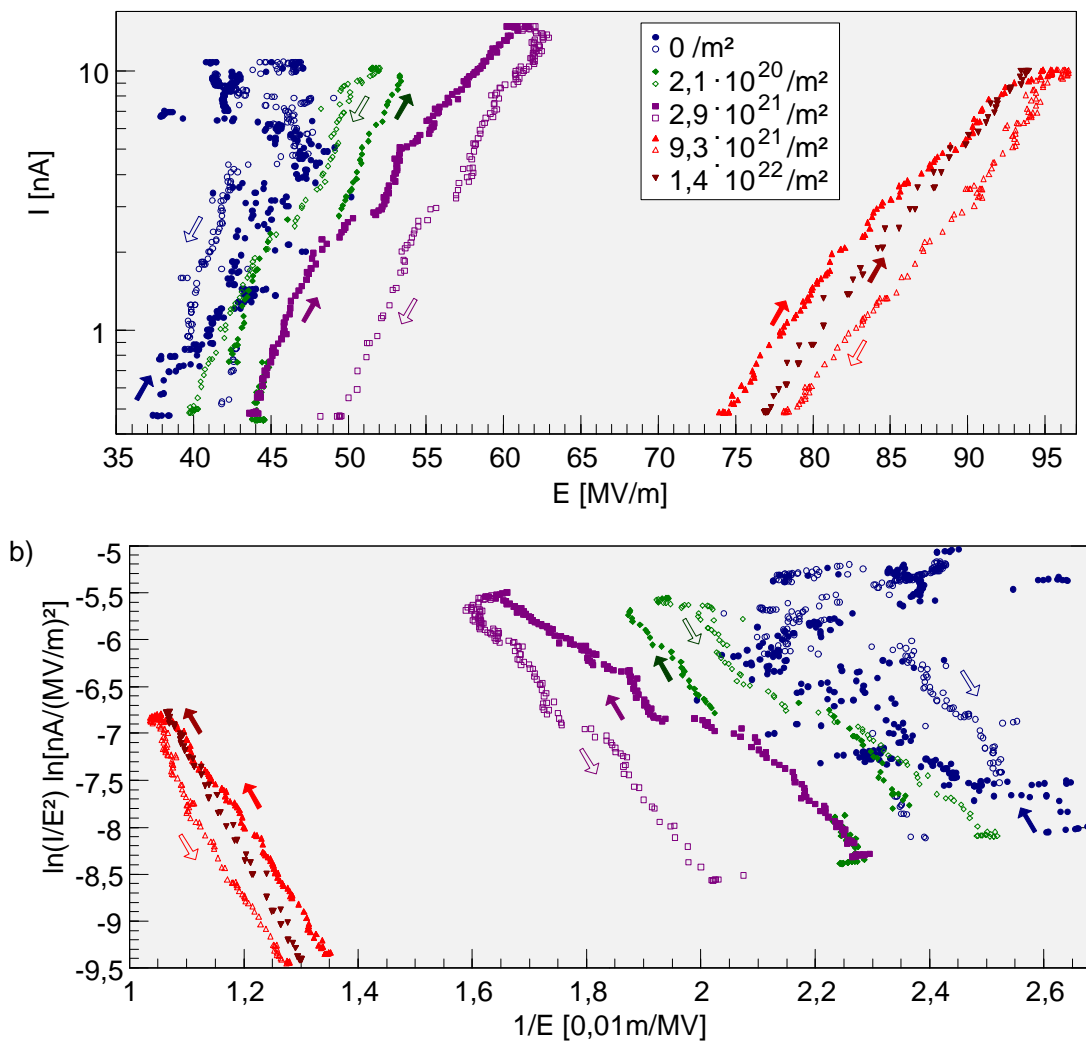


Abb. 3.19 Typisches $I(E)$ -Verhalten vor und nach wiederholtem Beschuß mit Ar-Ionen in a) halb-logarithmischer und b) FN-Darstellung.

sich in keine bestimmte Richtung veränderte. Die für eine deutliche Emissionsreduktion nötige Dosis an Argonionen lag zwischen $3 \cdot 10^{21}/\text{m}^2$ und $4 \cdot 10^{22}/\text{m}^2$. Gemäß der mit der IG vorgenommenen Kalibrierung für Nb-Flächen unter einem Einfallswinkel von 24° entspricht das einer Abtragung zwischen 54 nm und 684 nm.

Ein typisches Beispiel für die Veränderung der Emissionseigenschaften mit schrittweise steigender Ionendosis ist in Abb. 3.19 dargestellt. Zum einen ist bereits bei geringeren Dosen eine stabilisierende Wirkung, vermutlich durch das Abtragen schwach gebundener Adsorbate, zu sehen, zum anderen zeigt sich die emissionsabschwächende Wirkung des Ionenbeschusses. Vor allem im Verlauf der grünen Meßpunkte (\blacklozenge) in Abb. 3.19 b wird deutlich, wie eine $I(E)$ -Kennlinie trotz instabilen FE-Verhaltens partiell "FN-artig" sein kann, d. h. in FN-Darstellung abschnittsweise linear verlaufen kann. Weiterhin ist eine stabilisierende Wirkung durch den FE-Stromfluß festzustellen. Die von 10 nA nach 0,2 nA verlaufende Kurve (\Downarrow) wurde jeweils direkt nach der zum höheren Strom gemessenen Kurve (\Uparrow) aufgenommen und zeigt meist ein etwas stabileres Verhalten.

Alle vier mit Ionen beschossenen Emitter wurden vor und nach der "Deaktivierung" mit dem SEM analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.20 dargestellt. Bei Emitter #1, einem Partikel, war die durch die Ionen deponierte Leistung offensichtlich so hoch, daß das Teilchen zum Teil geschmolzen ist. Der auf das Partikel treffende Bereich des Ionenstrahles besitzt eine elektrische Stromdichte von $0,57 \text{ A}/\text{m}^2$, was bei einfach ionisiertem Argon einer Ionenstrahlendichte von $3,6 \cdot 10^6 \text{ Ar}^+ \text{ s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$ entspricht. Die pro Fläche und Zeit deponierte Energie ($U_B = 1 \text{ kV}$) beträgt somit $0,57 \text{ nJ s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$. Der größte Teil dieser Energie wird in Wärme umgesetzt. Die Joule'schen Verluste durch den elektrischen Strom, der über das Partikel abfließt, sind zu vernachlässigen, da für ein Nb-Partikel der Größe $1 \times 1 \times 1 \mu\text{m}^3$ nur $\sim 10^{-25} \text{ J/s}$ anfallen (vergleiche [233]). Nach Berechnungen von [233] sind zum Schmelzen von Nb sind einige $\text{nJ}/\mu\text{m}^3$ erforderlich, weshalb das Schmelzen eines Partikel durch die einfallenden Ionen nur bei extrem geringer Wärmeleitfähigkeit zwischen Partikel und Probe eintreten dürfte oder bei Emittermaterial mit geringerer Schmelztemperatur und/oder spezifischer Wärmekapazität. Ähnlich wie bei Emitter #1 befand sich nach dem Ionenbeschuß bei #4 am ehemaligen Emissionsort geschmolzenes Material (siehe Abb. 3.20 b). Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist bei keinem dieser beiden Emitter das Schmelzen auf Entladungen während der FE-Experimente zurückzuführen, da bei den Messungen keine für Entladungen typischen sprunghaften Veränderungen der Emissionseigenschaften aufgetreten sind. Außerdem nehmen die Zerstörungen nach Entladungen im allgemeinen flächenmäßig größere Ausmaße an.

Bei Emitter #11 (siehe Abb. 3.20 c) führte der Ionenbeschuß im wesentlichen zur Entfernung der dünneren Bereiche des Partikels, während gewissermaßen das Gerüst übrigblieb. Emitter #13 (siehe Abb. 3.20 d) wurde durch das Ionenbombardement

abgestumpft. Bei diesen beiden Beispielen ist also die Deaktivierung tatsächlich auf das "mechanische" Abtragen der Partikel zurückzuführen.

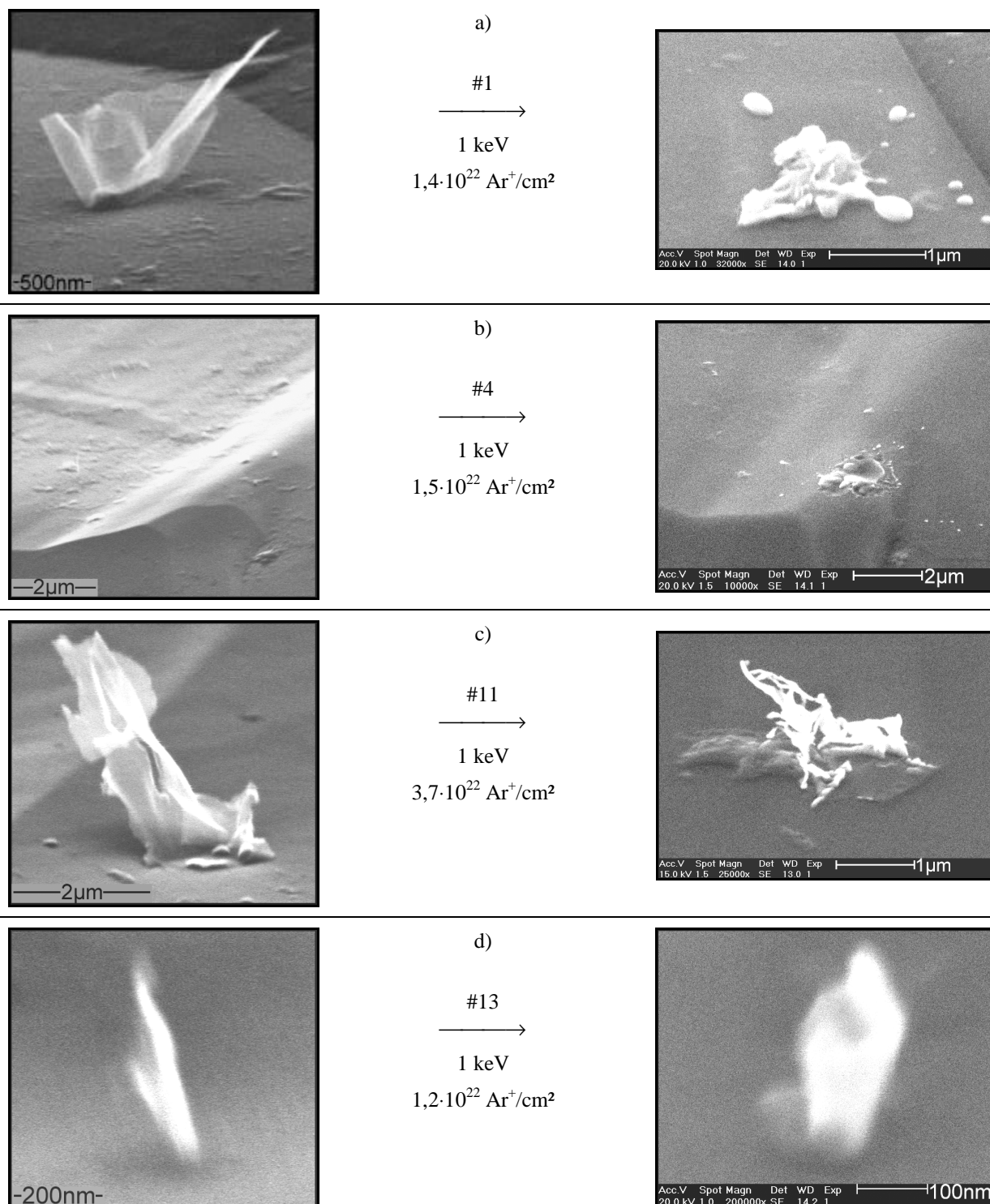


Abb. 3.20 SEM-Analyse von Emittern auf Probe A vor und nach dem Beschuß mit Ar-Ionen.

In supraleitenden Beschleunigungsresonatoren verwendet man wegen der erforderlichen geringen Temperaturen Helium als "Sputtergas". Beim He-Processing werden während des Resonatorbetriebes geringe Mengen (ca. 1 mbar, gemessen bei Raumtemperatur) an Helium in

den Resonator eingelassen [21]. Betrachtet man nun in einer groben Abschätzung einen TESLA-Resonator (1,3 GHz), der beim Processing mit $E_{acc} = 20 \text{ MV/m}$ ($\hat{E} = 40 \text{ MV/m}$) betrieben wird. Die Zeitdauer, in der sich die elektrische Feldstärke z. B. an der Irisblende oberhalb 30 MV/m befindet, beträgt 0,2 ns. Die Ionisierungsenergie von Helium beträgt 25 eV bzw. 54 eV für zweifache Ionisierung [241]. Emittierte Elektronen erreichen 25 eV bei 30 MV/m in 0,82 μm nach 0,6 ps, die Anwesenheit ionisierten Heliums ist also gewährleistet. Einfach ionisiertes He erreicht bei 30 MV/m eine kinetische Energie von 1 keV in 33 μm nach 0,3 ns. Legt man das Mikrospitzenmodell als dominierenden Emissionsmechanismus zugrunde, ist noch zu erwähnen, daß das elektrische Feld in unmittelbarer Nähe der Emissionsstelle etwa um einen Faktor 100 überhöht ist. Berechnungen der elektrostatischen Feldverteilung haben jedoch gezeigt, daß diese Feldüberhöhung oberhalb des Emitters sehr schnell abnimmt. Je größer b_{geo} desto schneller die Abnahme der Feldstärke direkt über der Spitze. Bereits nach einer Strecke, die der Emitterhöhe entspricht, ist das Feld nur noch um wenige Prozent überhöht. Die Feldüberhöhung kommt hier also nur in Abständen $\ll 1\mu\text{m}$ über den Emittlern zum tragen.

Gemäß der Theorie für Stoßionisation wächst eine Anzahl von ursprünglich N_0 Ladungsträgern über eine Strecke d bei einem Ionisationsvermögen g auf $N = N_0 \exp(gd)$ an. Geht man davon aus, daß in einem Resonator ausreichend He-Atome zur Verfügung stehen, und nimmt man weiterhin an, daß ein Emitter bei einem mittleren FE-Strom von ca. 1 μA konditioniert wird, dann erzeugt dieser Strom einen um $\exp(gd)-1$ geringeren Ionenstrom. Für He liegt g unter den vorliegenden Bedingungen bei ca. 10^{-7} Ionen/ μm (nach [223]), auf einer Strecke von 10 μm bis 100 μm erzeugt der angegebene Strom also pro Sekunde zwischen $6 \cdot 10^6$ und $6 \cdot 10^7$ He-Ionen. Beschießen diese vom FE-Strom erzeugten Ionen eine Fläche von etwa 1 μm^2 , wird eine Ionendosis von $10^{22}/\text{m}^2$ nach ca. 3 bis 30 Minuten erreicht. Es gilt allerdings zu bedenken, daß diese Dosis beim Beschuß mit der IG erst nach 47 Minuten erreicht wurde.

Weiterhin muß noch der Sputtering Yield von He im Vergleich zu Ar berücksichtigt werden. Die von der Projektilart abhängigen Faktoren in Formel (2.3) zur Berechnung des Sputtering Yield betragen für Ar bzw. He, welches auf ein Nb-Target trifft, $m_p/(m_p+m_t) = 0,30$ bzw. 0,04 (vergleiche Formel (2.4)), $s_n(1\text{keV}) = 0,19$ bzw. 0,37 (nach Formel (2.5) und [195]) und $\alpha(m_t/m_p) = 0,4$ bzw. 2,1 (nach [194]), wodurch sich ein um 1,26 höherer Sputtering Yield für He auf Nb ergibt. Bei einem Fe-Target erhält man nach der Theorie von P. Sigmund einen um 1,57 höheres Y für He im Vergleich zu Ar.

Die durchgeführten, groben Abschätzungen sollen keine streng quantitative Betrachtung der Vorgänge beim He-Processing liefern, sondern lediglich ein Maß für die Größenordnungen dieser Prozesse geben, um die Relevanz der mit dem FERM durchgeführten Experimente zu verdeutlichen. Bei einer genauen quantitativen Behandlung sind viele weitere

Aspekte zu berücksichtigen, unter anderem die Erzeugung von SE, die Desorption von Gasen durch auftreffende Ionen, Raumladungs- und HF-Effekte.

Die hier durchgeführten Experimente haben gezeigt, daß Emitter ohne großflächige Beschädigung der Kathodenoberfläche durch Ionenbeschuß deaktiviert werden können und in welchem Bereich die dafür nötige Ionendosis liegt. Wie eine Abschätzung für die in Resonatoren vorliegenden Verhältnisse ergeben hat, sind derartige Vorgänge auch beim He-Processing vorstellbar. Da eine wesentliche Abschwächung der Emission erst mit einer Ionendosis erreicht wurde, die auch eine signifikante Veränderung der Emittergeometrie mit sich brachte, lassen sich Gasdesorption und Ionenimplantation als Mechanismus der Deaktivierung beim He-Processing ausschließen. Die hier beobachtete selektive Zerstörung der emittierenden Struktur sind einer großflächigen Zerstörung durch Entladungen wegen der damit verbundenen Gefahren (Erzeugung von "Sekundäremittern", Reduktion der Güte) vorzuziehen. Ein nächster Schritt wäre deshalb, anhand der Daten und durch Tests die für Resonatoren günstigen Einstellungen, was maximalen FE-Strom, Gasmenge und Dauer betrifft, weiter zu evaluieren.

3.2 Physikalische Mechanismen

Die Erforschung der physikalischen Mechanismen, die mit der parasitären FE auf großflächigen Metallkathoden verknüpft sind, ist nicht allein aus akademischem Interesse von Bedeutung. Auch die Entwicklung oder Verbesserung von Präparations- und Konditionierungsverfahren zur Vermeidung parasitärer FE läßt sich durch die Kenntnis der physikalischen Prozesse noch gezielter voranbringen. So stellt sich z. B. die Frage, ob im Bezug auf die EFE nur bestimmte Arten bzw. Materialien von Partikel/Defekten vermieden werden müssen. Was ist bei der Konditionierung zu beachten, damit keine "Sekundäremitter" oder sonstige Schädigungen der Oberfläche auftreten (siehe Kapitel 3.1.3)? Wie werden Emitter aktiviert (Switch On)? Welche Rolle spielen die De- und Adsorption von Gasen und die Segregation interstitieller Verunreinigungen? Fragestellungen dieser Art sind eng mit dem physikalischen Mechanismus der EFE verknüpft und sollen anhand experimenteller Ergebnisse und der aus der Literatur bekannten Theorien und Modellen diskutiert werden.

3.2.1 Anwendung des Mikrospitzenmodells

Bereits in einer vorangegangenen Wuppertaler Arbeit konnte N. Pupeter an emittierenden Partikeln auf einer zuletzt bei 400 °C im Vakuum geheizten Nb-Probe (PK4) zeigen, daß die EFE in diesem Fall im wesentlichen auf geometrische Feldüberhöhung nach dem Mikrospitzenmodell zurückzuführen ist [16, 54]. Zum einen standen die Veränderungen der Emissionseigenschaften, die durch Aufbringen einer 15 nm dicken Goldschicht verursacht worden waren (PK4(Au)), im Einklang mit den nach dem Mikrospitzenmodell gestellten

Erwartungen und im Widerspruch zu den Vorhersagen anderer gängiger Modelle. Zum anderen konnten die mit Hilfe von SEM-Analysen und Formel (1.9) berechneten Feldüberhöhungsfaktoren b_{geo} die EFE in der beobachteten Stärke erklären (vergleiche Kapitel 1.1.2).

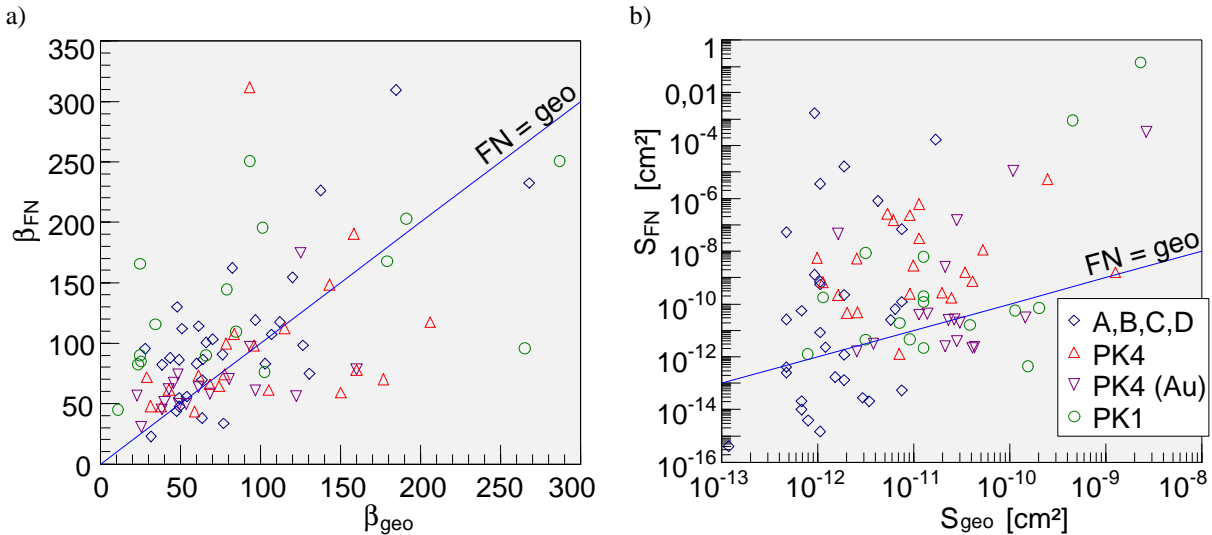


Abb. 3.21 FN-Parameter von Emittlern im Vergleich zu den mit Hilfe des Mikrospitzenmodells aus SEM-Analysen bestimmten geometrischen Feldüberhöhungsfaktoren und Emissionsflächen.

In der gleichen Weise wurden zur Verbesserung der Statistik die Emissionsstellen einer weiteren ebenfalls manuell chemisch polierten und bei 400 °C geheizten Nb-Probe (PK1) analysiert. Schließlich wurden noch die Emittler der Proben A bis D mit Hilfe der Formeln (1.8) und (1.9) ausgewertet, um auch Aussagen über Emittler nach naßchemischer Präparation (ohne HT) und vor allem auch über Emittler, wie sie typischerweise in Resonatoren auftreten, machen zu können. Hier befanden sich auch erstmals mechanische Defekte unter den auf diese Weise ausgewerteten Emittlern. In Abb. 3.21 werden die so berechneten b_{geo} und S_{geo} mit den FN-Parametern b_{FN} und S_{FN} verglichen, die aus dem $I(E)$ -Verhalten ermittelt wurden. Während b_{FN} für fast alle 85 analysierten Emittler in der Größenordnung von b_{geo} liegt und für

einen großen Teil dieser Werte sogar nahezu Übereinstimmung festzustellen ist, gibt es für die Emissionsfläche eine große Diskrepanz zwischen FN-Analyse und geometrischer Abschätzung. S_{FN} weist stark streuende und zum Teil

Tabelle 3.6 Statistischer Vergleich der gemessenen FE-Eigenschaften mit den Erwartungen nach dem Mikrospitzenmodell. Die Proben A bis D sind zusätzlich nach Emittlerarten aufgeschlüsselt.

Probe(n)	Anzahl	$E_{\text{on}, U(z)} / E_{\text{on}, \text{geo}}$	$b_{\text{FN}} / b_{\text{geo}}$	$S_{\text{FN}} / S_{\text{geo}} (\pm \Delta)^+$
A, B, C, D	31	0,78 ±0,06	1,38 ±0,12	23,3 (±0,57)
→ Partikel	→ 18	→ 0,65 ±0,05	→ 1,48 ±0,15	→ 70,3 (±0,69)
→ Defekte	→ 13	→ 0,95 ±0,11	→ 1,24 ±0,17	→ 5,1 (±0,96)
PK1	16	1,03 ±0,22	2,37 ±0,41	19,6 (±0,65)
PK4	21	1,20 ±0,17	1,14 ±0,15	269,2 (±0,34)
PK4 (Au)	17	1,45 ±0,20	1,14 ±0,11	8,7 (±0,53)
alle Proben	85	1,06 ±0,08	1,46 ±0,11	34,0 (±0,28)

⁺) Logarithmische Mittelung, also eigentlich $10^{\overline{\log(S_{\text{FN}} / S_{\text{geo}})} \pm \Delta}$.

unrealistisch hohe Werte auf.

Tabelle 3.6 zeigt eine statistische Auswertung der FN-Parameter im Vergleich zu den aus der Geometrie berechneten Werten. Unter allen bisher auf diese Weise ausgewerteten Daten sind die Werte für b_{FN} durchschnittlich 1,46 mal höher als die geometrisch abgeschätzten Feldüberhöhungsfaktoren b_{geo} . Die S_{FN} liegen im Mittel um einen Faktor 34 höher als die Geometriewerte S_{geo} . Weder aus der Abbildung noch aus den Werten in der Tabelle sind signifikante Unterschiede zwischen den manuell präparierten, geheizten Proben (PK1, PK4) und den geschlossen naßchemisch präparierten Proben (A bis D) ersichtlich. Bei letzteren scheint die Diskrepanz zwischen FN-Daten und Modell für Partikel größer als für die mechanischen Defekte zu sein. Dabei dürfte es sich jedoch um einen systematischen Fehler handeln, da bei den kleinen und meist sehr dünnen Strukturen (vergleiche SEM-Analysen in Kapitel 3.1) die geometrische Parameterisierung, bei der Struktur und Unterstruktur durch halbkugelbedeckte Kegelstümpfe angenähert werden, schwierig und fehlerbehaftet ist.

Aus den Parametern b_{FN} und S_{FN} kann man mit Hilfe der Gleichung (1.5) unter Annahme einer Austrittsarbeit F (hier 4,0 eV bzw. 4,05 eV für die goldbeschichtete Probe [16, 54]) die Einsatzfeldstärken $E_{\text{on, geo}}$ berechnen, die sich im Rahmen des Mikrospitzenmodells ergeben würden. Diese Werte sind in Abb. 3.22 im Vergleich zu den in $U(z)$ -Messungen ermittelten Einsatzfeldstärken $E_{\text{on, } U(z)}$ dargestellt.

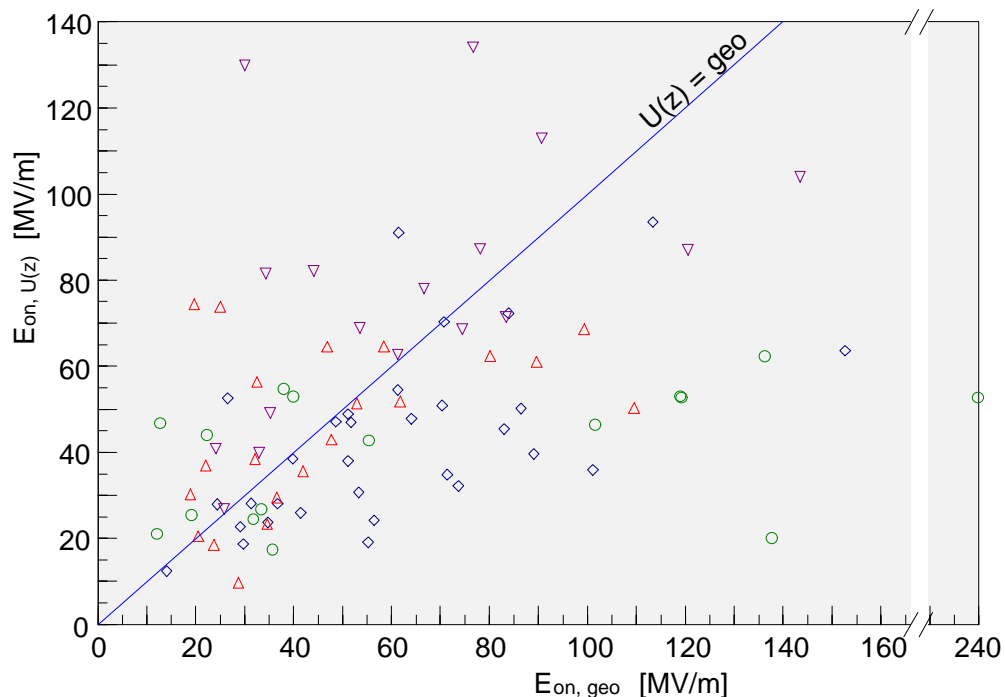


Abb. 3.22 Mit $U(z)$ -Messungen bestimmte Einsatzfeldstärke von Emittlern im Vergleich zu der nach dem Mikrospitzenmodell erwarteten Einsatzfeldstärke. (Legende: siehe Abb. 3.21 b.)

Es wird deutlich, daß das Modell der geometrischen Feldüberhöhung durch Mikrospitzen – sofern man die Unterstruktur der Emitter berücksichtigt – die EFE in der beobachteten Stärke

erklären kann, und zwar sowohl für Emitter auf chemisch polierten und geheizten als auch auf geschlossen naßchemisch präparierten Nb-Proben. Dies gilt nicht nur für emittierende Partikel, sondern auch für mechanische Defekte. Dieses Ergebnis wird durch die Beobachtung unterstützt, daß der Emissionsursprung innerhalb von großflächigen mechanischen Defekten immer an Stellen lokalisiert wurde, an denen sich eine von der Oberfläche abstehende Geometrie befand (siehe z. B. Abb. 3.5 d und e). Im statistischen Vergleich aller 85 Emitter liegt $E_{on, U(z)}$ nur 6% über $E_{on, geo}$ (siehe Tabelle 3.6). Trotz weitgehender Übereinstimmung zwischen Modell und Meßdaten muß aber betont werden, daß im Mikrospitzenmodell nicht alle experimentellen Beobachtungen, vor allem was die effektive Emissionsfläche betrifft, erklärt werden können.

3.2.2 Die Ergebnisse im Kontext anderer Modelle

Einige Aspekte, die im Falle großflächiger Metallkathoden für oder gegen eine EFE nach dem MIV- oder dem MIM-Modell sprechen, wurden in Kapitel 1.1.2 bereits anhand von Ergebnissen aus der Literatur oder früherer Wuppertaler Arbeiten diskutiert. Eine quantitative Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Daten nach dem MIV- oder MIM-Modell gestaltet sich schwierig, da die hierzu wichtigen Eigenschaften der Emitter (Austrittsarbeit, Elektronenaffinität, Dielektrizitätskonstante und Dicke eventuell vorhandener Isolatoren) unbekannt bzw. nicht vorhanden sind.

Bei den Defekten der Proben A bis D – betrachtet man die SEM-Analysen in Kapitel 3.1 (z. B. der Emitter in Abb. 3.16) – kann aufgrund des morphologischen Verlaufs und der fehlenden Aufladung während des Elektronenbeschusses geschlossen werden, daß es sich meist um mechanisch verformtes Kathodenmaterial handelt, das in leitender Verbindung mit der Kathode steht. Dafür spricht auch, daß bei der EDX-Analyse direkt in den Emissionsbereichen abgesehen von hin und wieder etwas erhöhtem C-Gehalt keine Fremdelemente gefunden wurden.

An den emittierenden Partikel der Probe PK4 wurde durch die Goldbedampfung experimentell eindeutig bewiesen, daß EFE dort hauptsächlich durch feldüberhöhende Mikrospitzen verursacht wurde [16]. Die anderen Proben zeigen ein analoges Verhalten, weshalb man hier allein deswegen mit hoher Wahrscheinlichkeit vom gleichen Emissionsmechanismus ausgehen kann.

Da die Partikel bei der SEM-Analyse keine elektrostatische Aufladung zeigten, kann man davon ausgehen, daß diese weder aus isolierendem Material bestehen noch durch eine Isolatorschicht von der Kathode getrennt sind. Angenommen die Partikel würden trotzdem aus isolierendem Material bestehen, so sind für eine EFE nach dem MIV-Modell die meisten dieser "papierartigen" Partikel dünner als die geforderte Schichtdicke von 0,1 µm bis 1 µm.

Die folgende Diskussion wird trotz fehlender Indizien unter der Annahme geführt, daß die Partikel durch eine Isolatorschicht von der Kathode getrennt sind. Was EFE betrifft, zeigen andere Kathodenmaterialien (z. B. in dieser Arbeit: Cu, Edelstahl) bei vergleichbarer Präparation ein ähnliches Verhalten und ähnliche FE-Belastung, obwohl dort Oxide mit anderen Eigenschaften (z. B. leitend) gebildet werden. Das Oxid scheidet daher als Isolator im MIM-Modell aus. Wie schon in Kapitel 1.1.2 diskutiert, wäre im Fall von Niob das Nb_2O_5 wegen des starken Potentialabfalls, den man innerhalb der dünnen Schicht braucht, ungeeignet. Erschwerend kommt hier hinzu, daß Nb_2O_5 ein sehr hohes ϵ (≥ 20 [69]) besitzt. Also müßte sich ein geeigneter Isolator gewissermaßen an den Partikeln selbst befinden.

Für die analysierten Partikel der Proben A bis D wurde versucht, mit Hilfe von Formel (1.10) eine Auswertung nach dem Antennenmodell vorzunehmen. Dazu wurde deren Höhe h bestimmt und die Partikel wurden entsprechend ihrer Form in fünf, von blattartig (in der Mitte aufliegende Halbkugelschale, $f_1 = 0,48$) bis zylinderförmig ($f_1 = 0,22$) reichende Kategorien eingeteilt. Unter der Annahme einer sehr dünnen Isolatorschicht ($d = 6$ nm) und einer niedrigen Dielektrizitätszahl ($\epsilon = 2$ bzw. 4 und $f_2 = 1,3$ bzw. 1,5) wurden Feldüberhöhungsfaktoren berechnet, die aufgrund der getroffenen Annahmen eher als Obergrenzen zu bezeichnen sind. Weiterhin gilt zu bedenken, daß die Formel nur einen Anfangszustand beschreibt, da durch eine elektrostatische Aufladung des Partikels noch eine deutliche Verminderung des Potentials zu erwarten wäre. Der Vergleich dieser Feldüberhöhungsfaktoren mit den entsprechenden b_{FN} ist in Abb. 3.23 dargestellt. Sieht man von noch komplizierteren Mechanismen wie der Emission heißer Elektronen über Leitungskanäle ab und geht von einem "ungestörten" Isolator und verlustfreiem Elektronentransport im Leitungsband des Isolators aus, müßte bei der Bestimmung von b_{FN} als Austrittsarbeit die MI-Barrierenhöhe $F_{\text{M}-\text{c}_1}$ verwendet werden, weshalb $b_{\text{FN,korr.}} = b_{\text{FN}}[(F_{\text{M}-\text{c}_1}/F_{\text{M}})]^{3/2}$ gilt. Das hat zur Folge, daß die "wahren" $b_{\text{FN,korr.}}$ etwas kleiner wären.

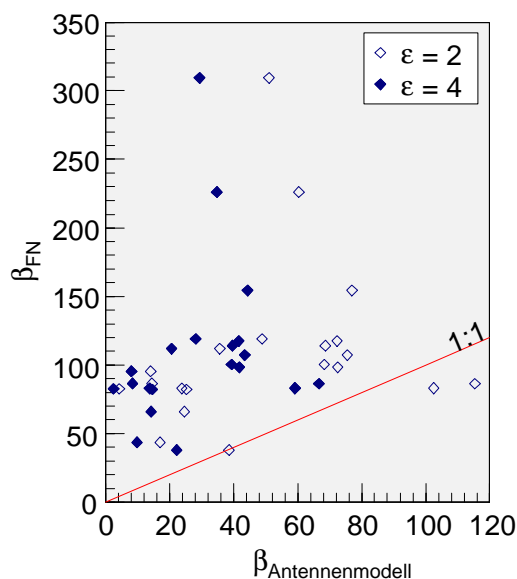


Abb. 3.23 Vergleich der gemessenen Feldüberhöhungsfaktoren b_{FN} der emittierenden Partikel auf den Proben A bis D mit Auswertungen nach dem Antennenmodell (siehe Text).

Berücksichtigt man neben der Feldüberhöhung nach Formel (1.10), daß die Emission meist seitlich am Partikel im Bereich geringerer Feldüberhöhung erfolgen muß, sich das Partikel elektrostatisch auflädt und am MI-Kontakt eine geringere Barrierenhöhe existieren kann, ist trotz "günstiger" Annahmen bei dieser hypothetischen Betrachtung die Feldüberhöhung durch den Antenneneffekt durchschnittlich zu gering für die beobachtete EFE.

3.2.3 Modellierung des Adsorbateinflusses auf die überhöhte Feldemission

Über die in Kapitel 1.1.2 diskutierten Argumente gegen MIV- und MIM-Modell hinaus sprechen also auch die hier erzielten Resultate gegen eine EFE nach dem MIV- oder dem MIM-Modell und für eine hauptsächlich durch Feldüberhöhung von Mikrospitzen verursachte EFE. Nach wie vor gibt es jedoch Phänomene, die sich damit nicht erklären lassen und die bereits in der vorangegangenen Dissertation von N. Pupeter [16, 93] empirisch beschrieben und dem Einfluß von Adsorbaten und Oberflächenverbindungen zugeschrieben wurden. Deshalb soll im folgenden unter anderem anhand des in Kapitel 1.1.2 behandelten theoretischen Modells von C. B. Duke und M. E. Alferieff [95] genauer auf die mit dem

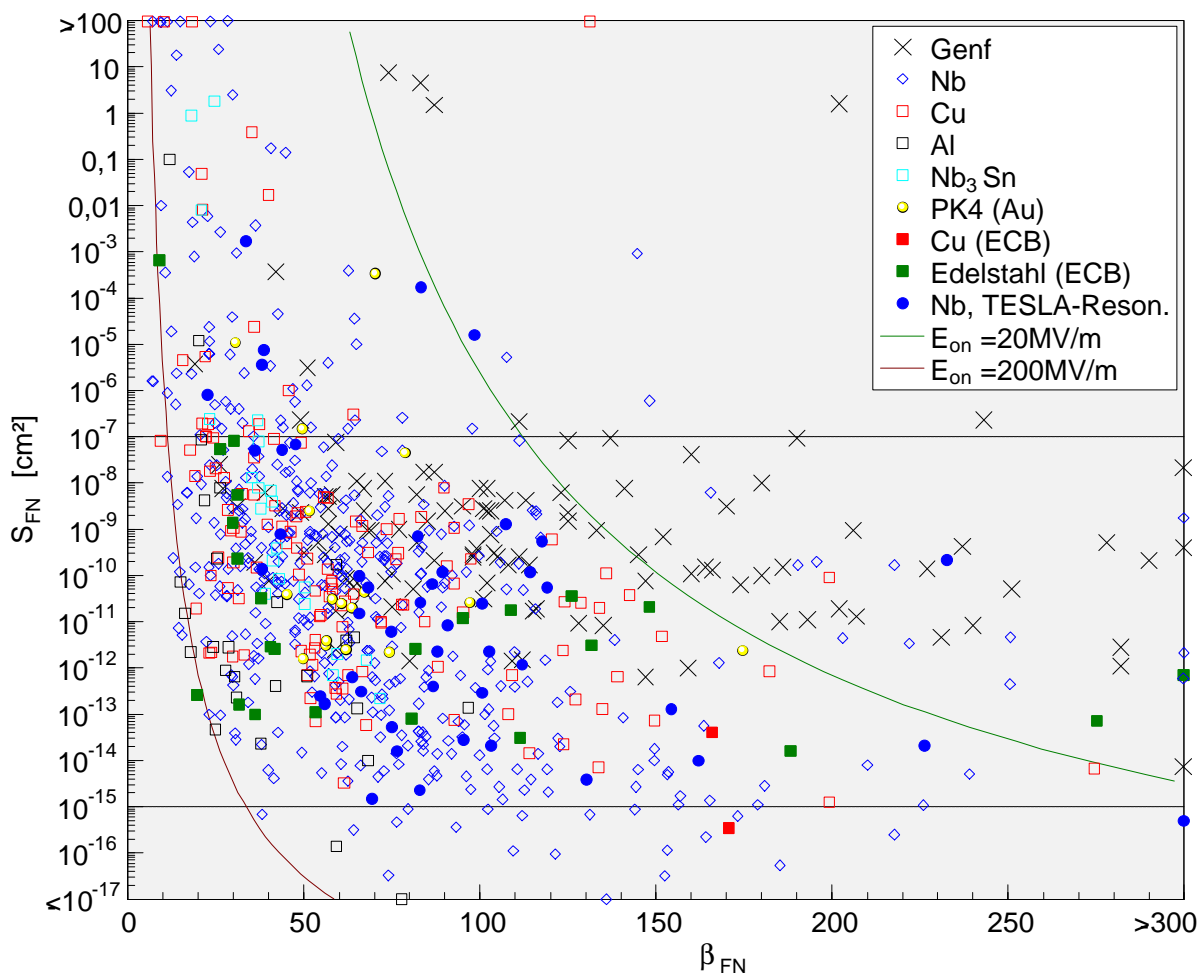


Abb. 3.24 Zusammenhang zwischen den FN-Parametern β_{FN} und S_{FN} von 696 in Wuppertal und von 83 in Genf [10] analysierten Emittlern.

FERM erzielten experimentellen Ergebnisse eingegangen werden.

In Wuppertal wurden bisher fast 700 parasitäre Emittoren auf verschiedenen präparierten oder aus verschiedenen Metallen bestehenden Kathoden bezüglich ihrer FE-Eigenschaften charakterisiert. Die entsprechenden FN-Parameter sind im Diagramm in Abb. 3.24 dargestellt. Ebenfalls in diesem Diagramm enthalten sind die Werte von 83 Emittoren, die in Genf im Rahmen der Dissertation von Ph. Niedermann [10] analysiert worden waren. Bei einer EFE allein nach dem Modell der Feldüberhöhung durch Mikrospitzen, die von Mikrometer- und Submikrometergroßen Partikeln mit statistisch variierender Struktur und Größe verursacht wird, würde man völlig unkorrelierte FN-Parameter und S_{FN} -Werte zwischen 10^{-7} cm^2 ($r_{\text{K}} \sim 1 \mu\text{m}$) und 10^{-15} cm^2 ($r_{\text{K}} \sim 1 \text{ nm}$) erwarten. Tatsächlich aber – wie das Diagramm zeigt – weist ein nicht unerheblicher Anteil der Emittoren S_{FN} -Werte ober- und unterhalb der angegebenen realistischen Grenzen auf und es deutet sich eine Korrelation zwischen den im reinen Mikrospitzenmodell unabhängigen Parametern b_{FN} und S_{FN} an.

Wie die Überlegungen in Kapitel 1.1.2 gezeigt haben, lassen sich derartige Beobachtungen nicht einfach auf eine lokal veränderte Austrittsarbeit zurückführen. Unrealistisch hohe S_{FN} sind oft bei Emittoren mit sehr instabilem FE-Verhalten zu beobachten. Eine Fluktuation der Emission, vor allem wenn die Änderungen nicht immer nur in eine Richtung gehen und zum Teil reversibel sind, ist oft mit einer Ad- und Desorption von Atomen oder Molekülen verbunden. Daher kann das Auftreten unrealistischer S_{FN} mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Einfluß von Adsorbaten zugeschrieben werden. In der Dissertation von N. Pupeter [16, 93] wurde diese Annahme durch das Beispiel eines besonders instabilen, und mehrfach hintereinander analysierten Emittors (H3#206) unterstützt. Die FN-Parameter b_{FN} und S_{FN} dieses Emittors veränderten sich offensichtlich in Abhängigkeit voneinander, so daß dieses Verhalten, wie in Abb. 3.25 dargestellt, unter der Vorgabe eines beliebigen, aber realistischen b_{geo} und S_{geo} empirisch mit Formel (1.12) beschrieben werden konnte. Auch die Veränderungen der FN-Parameter anderer instabiler Emittoren zeigten oft einen derartigen Verlauf.

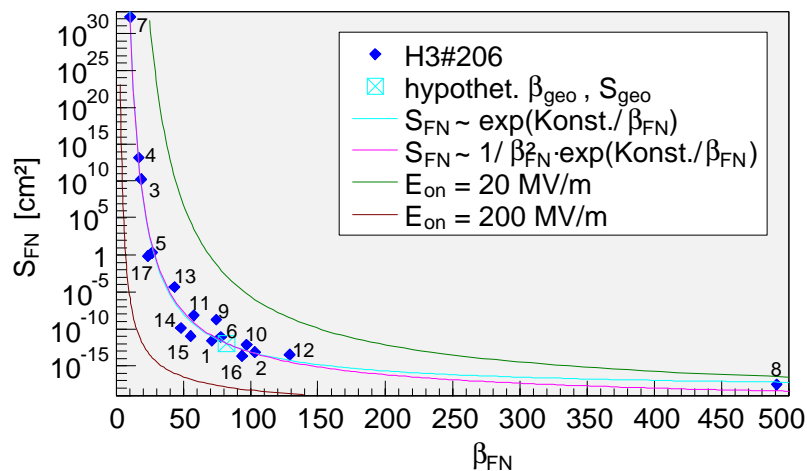


Abb. 3.25 Stark variierende FN-Parameter eines instabilen Emittors (H3#206 [16, 93]). Die Meßpunkte wurden aus mehrfach hintereinander aufgenommenen $I(E)$ -Kennlinien in der durch die Zahlen angegebenen Reihenfolge gewonnen. Zur Erklärung der beiden Fitfunktionen siehe Text.

Durch Analyse der Proben A bis D standen nun auch Daten von Emittlern zur Verfügung, die instabiles, partiell FN-artiges Emissionsverhalten besaßen und deren Geometrie mit Hilfe von SEM-Aufnahmen parameterisiert war. Trägt man für einen Emitter $\ln(S_{\text{FN}})$ gegen $1/b_{\text{FN}}$ auf, lassen sich $b_{\text{geo,Fit}}$ und $S_{\text{geo,Fit}}$ gemäß Formel (1.12) aus Steigung und Achsenabschnitt bestimmen. Der Vergleich mit den geometrisch bestimmten b_{geo} und S_{geo} von fünf vielfach charakterisierten Emittlern mit fluktuierendem Emissionsverhalten zeigt weder eine Übereinstimmung noch eine Korrelation zwischen diesen Daten. Letzteres wäre zumindest dann zu erwarten, wenn die Konstanten in Formel (1.12) durch Annahme falscher b_{geo} und S_{geo} bei Erstellung der Formel nicht korrekt gewesen wären. Das bedeutet, daß in den empirisch festgestellten adsorbatbedingten Veränderungen der Fall reiner metallischer FN-Emission nicht enthalten sein muß. Betrachtet man die Kennlinien eines instabilen Emitters, dessen b_{FN} und S_{FN} sich gemäß Formel (1.12) verändern, in FN-Darstellung, stellt man fest, daß sich die Verlängerungen der einzelnen linearen Bereiche in nahezu einem Punkt schneiden, d. h. es existiert für alle $(b_{\text{FN}}; S_{\text{FN}})$ ein Wertepaar $(I_{\text{Fit}}; E_{\text{Fit}})$, das theoretisch von den verschiedenen Emissionszuständen "getroffen" wird. Aus der modifizierten FN-Gleichung (1.5) folgt deshalb für b_{FN} und S_{FN} ein Zusammenhang der Form

$$S_{\text{FN}} = \frac{I_{\text{Fit}} \mathbf{F}}{A E_{\text{Fit}}^2 b_{\text{FN}}^2} \exp\left(\frac{B \mathbf{F}^{3/2}}{E_{\text{Fit}} b_{\text{FN}}}\right). \quad (3.3)$$

Alle "Teil-Kennlinien" von Emitter H3#206 würden bei $E_{\text{Fit}} = 49$ MV/m einen Emissionsstrom $I_{\text{Fit}} = 0,87$ nA liefern. Die entsprechende Fitfunktion ist in Abb. 3.25 eingezeichnet. Man sieht, daß eine signifikante Abweichung zu Gleichung (1.12) erst bei sehr großen b_{FN} auftritt, da dann der vorexponentielle Faktor der modifizierten FN-Gleichung zu dominieren beginnt. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Gleichungen liegt ja darin, daß b_{FN} im vorexponentiellen Faktor von (1.12) nicht vorkommt.

Nach dem Modell von C. B. Duke und M. E. Alferieff [95] kommt es im Bereich eines Adsorbatzustandes zu einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit. Das elektrische Feld wird durch das Adsorbat nicht abgeschirmt, weshalb zwischen dem Vakuumlevel am Ort des Adsorbates (Abstand d von der Metalloberfläche) und dem Adsorbatzustand eine feste Energiedifferenz B_e vorliegt. Der Adsorbatzustand befindet sich bei $W_{\text{res}} = W_{\text{f}} + \mathbf{F} \cdot eEd - B_e$, d. h. er "wandert" mit steigendem elektrischen Feld zu niedrigeren Energien. Oberhalb der Fermi-Energie ist das Leitungsband des Metalls bei nicht zu hohen Temperaturen gering besetzt, während zu niedrigeren Energien hin die Dicke der Oberflächenpotentialbarriere zunimmt. Deshalb führt ein Adsorbatzustand vor allem dann, wenn er sich im Bereich der Fermi-Energie (d. h. $\mathbf{F} \cdot eEd - B_e \approx 0$) befindet, zu einem stark erhöhten FE-Strom. Die spektrale Emissionsstromdichte für Adsorbatbedeckungen bis zu einer Monolage (also $q \leq 1$) setzt sich zusammen aus den nach der FN-Theorie (Formel 1.4) emittierten Elektronen der adsorbatfreien Stellen und den an den bedeckten Stellen um einen Faktor R_{ij} (Formel 1.16)

veränderten FN-Strom. Durch die Integration über die Energie und über die Fläche erhält man den Gesamtstrom

$$I(E, \mathbf{q}) = \int_S \int_{-\infty}^{+\infty} [\mathbf{q} R_{ij}(E, W) + 1 - \mathbf{q}] \cdot j_{\text{tot}}(E, W) dW dS. \quad (3.4)$$

Im Falle parasitärer Emittter ersetzt man das elektrische Feld E durch $\mathbf{b}_{\text{geo}} \cdot E_0$ und das Integral über die Fläche S durch S_{geo} . Für praktische Zwecke ist es bei nicht zu großen elektrischen Feldern und nicht zu hohen Temperaturen völlig ausreichend, die Integration über W von der Leitungsbandunterkante ($W = 0$) bis zur Oberkante der Potentialbarriere vorzunehmen. Wie außerdem in Kapitel 1.1.2 erwähnt, wird die Veränderung R_{ij} der FE durch resonantes Tunneln ausreichend genau durch R_{12} (Formel 1.18) beschrieben. Da die Integration über W in Gleichung (3.4) analytisch nicht durchführbar ist, wurde ein Computerprogramm erstellt, um $I(E_0)$ -Kennlinien zur weiteren Überprüfung des Modells numerisch zu berechnen. Das Diagramm in Abb. 3.26 zeigt das Ergebnis einer solchen Berechnung für verschiedene Bedeckungsgrade in FN-Darstellung. Als Parameter wurden in diesem Beispiel $T = 300$ K, $W_f = 6$ eV, $F = 3$ eV, $\mathbf{b}_{\text{geo}} = 100$ und $S_{\text{geo}} = 10^{-12}$ cm² gewählt. Der Adsorbatzustand liegt bei $B_e = 2,34$ eV und einem Abstand $d = 5$ Å zum Metall. Für $\theta = 1$ führt dies einerseits zu einer Verschiebung der Kurve im Vergleich zu reiner metallischer Emission, andererseits zu einer breiten Ausbuchtung der Kurve bei einem elektrischen Feld $E_0 = (F - B_e)/(e \mathbf{b}_{\text{geo}} d)$, bei dem die Resonanz auf gleicher Höhe mit der Fermi-Energie liegt. Die adsorbatbedingte Stromerhöhung (bei $\mathbf{q} = 1$) entspricht unter Annahme realer Bedingungen (im interessierenden Meßbereich befindet sich die Resonanz an der Fermi-Kante, $d \sim \text{Å}$, $F \approx 4$ eV, $\mathbf{b}_{\text{geo}} \approx 100$, $S_{\text{geo}} \sim 10^{-12}$ cm²)

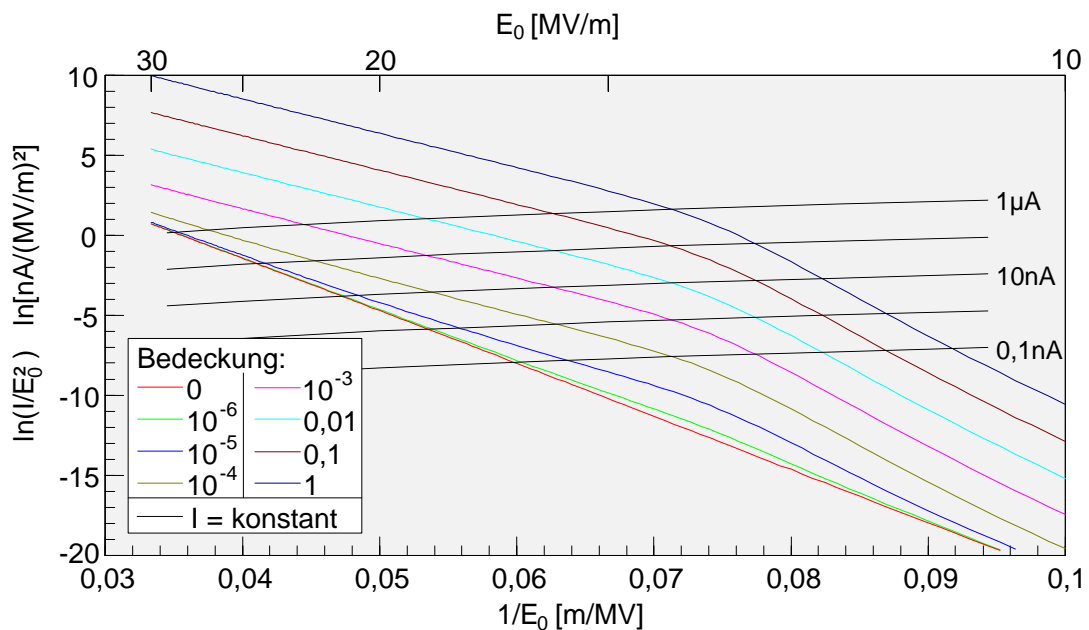


Abb. 3.26 FN-Darstellung numerisch berechneter $I(E)$ -Kurven, die den Einfluß resonanten Tunnelns ($d = 5$ Å, $B_e = 2,34$ eV) auf die EFE einer Metallspitze ($\mathbf{b}_{\text{geo}} = 100$, $S_{\text{geo}} = 10^{-12}$ cm², $F = 3$ eV) bei variierender Adsorbattbedeckung verdeutlichen.

einer Absenkung der Einsatzfeldstärke auf 50% bis 70%. Eine EFE durch resonantes Tunneln ist somit ohne zusätzliche geometrische Feldüberhöhung nicht zu erklären. Dies zeigte sich auch bei den Sputterexperimenten an Emittern, in denen die Emission erst nach starker Veränderung der Emittergeometrie deutlich schwächer wurde.

Mit den nach Gleichung (3.4) berechneten $I(E_0)$ -Kurven wurde wie bei den Meßdaten eine "lokale" FN-Analyse vorgenommen ($F = 4,0$ eV), da sich die Ausbuchtung der Resonanz im FN-Plot über viele Größenordnungen erstreckt. Die Parameterisierung durch die FN-Analyse wurde beibehalten, da die durch Adsorbate veränderten $I(E_0)$ -Kurven analytisch nicht beschrieben werden können. Die so für einen festen Meßbereich ($I = 0,5$ nA bis 10 nA) gewonnenen $(b_{FN}; S_{FN})$ -Werte sind – bezogen auf die verwendeten geometrischen Parameter $b_{geo} = 100$ und $S_{geo} = 10^{-12}$ cm² – in das Diagramm von Abb. 3.27 eingezeichnet. Es handelt sich dabei um die Ergebnisse von zwei verschiedenen Beispielrechnungen, und zwar bei $F = 3$ eV, $B_e = 2,34$ eV und bei $F = 5$ eV, $B_e = 3,7$ eV. Die sonstigen Parameter sind mit dem Beispiel von Abb. 3.26 identisch. Ebenfalls im Diagramm von Abb. 3.27 enthalten sind die FN-Parameter von fünf Emittern auf Probe A, die mehrfach gemessen wurden und besonders instabiles Emissionsverhalten aufwiesen. Auch diese Daten zeigen einen Verlauf, der sich für die einzelnen Emittter mit Gleichung (3.3) gut beschreiben läßt. Bei Bedeckungen zwischen 10^{-4} und 1 oder zwischen 0 und 10^{-4} gilt dies ebenfalls für die simulierten Daten, die das Verhalten eines Teils der Meßpunkte sogar quantitativ beschreiben. Der typische Verlauf der FN-Parameter von instabilen Emittern mit Switching zwischen unterschiedlichen Emissionszuständen, der in der empirischen Gleichung (3.3) zum Ausdruck kommt und auch zur Korrelation zwischen b_{FN} und S_{FN} führt (siehe Abb. 3.24), läßt sich also mit resonantem Tunneln über Adsorbatzustände bei variierender Adsorbatbedeckung erklären.

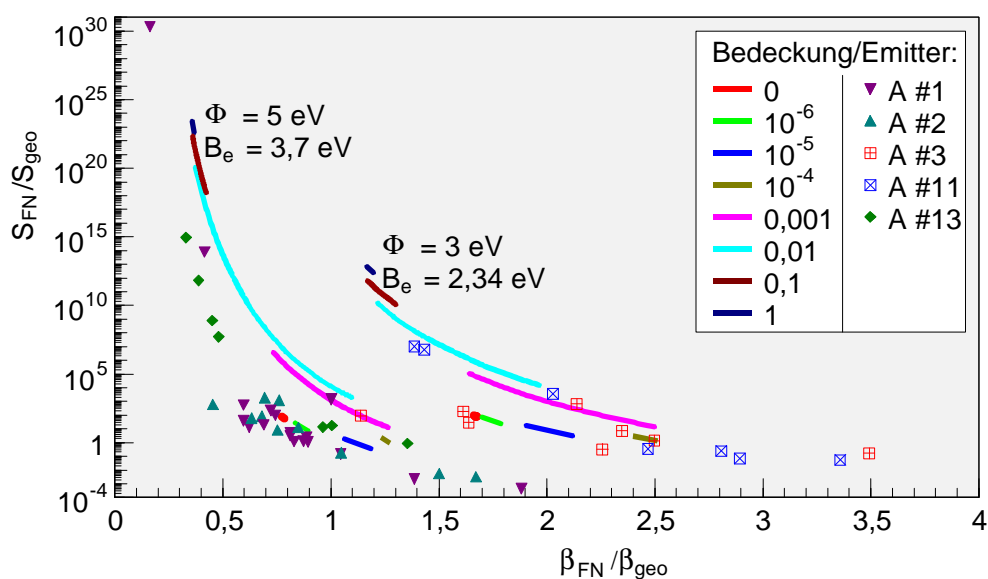


Abb. 3.27 Auf geometrische Werte normierte FN-Parameter instabiler Emittter auf Probe A im Vergleich zu FN-Parametern, die aus simulierten $I(E)$ -Kurven ermittelt wurden.

Im folgenden sollen noch die Einflüsse der einzelnen Variablen, die in diese Modellrechnungen eingegangen sind, im Hinblick auf die Variation der analog zu den Messungen ermittelten FN-Parameter b_{FN} und S_{FN} diskutiert werden.

Die gezeigten Rechnungen wurden immer mit einer *Temperatur* von 300 K durchgeführt. Der Einfluß einer Temperaturvariation wurde nicht quantitativ untersucht, es ist aber zu erwarten, daß die adsorbatbedingte Stromerhöhung bei geringerer Temperatur aufgrund einer zu höheren Energien hin steileren Flanke im FN-Energiespektrum (siehe Abb. 1.2) mit ansteigendem elektrischen Feld abrupter einsetzen würde. Dies hätte eine ausgeprägtere, d. h. "schmalere" Ausbuchtung im FN-Plot zur Folge. Ein signifikanter Einfluß der *Fermi-Energie* W_f wäre nur für unrealistisch kleine W_f festzustellen, d. h. wenn im Leitungsband fast keine Elektronen wären. Die wirkliche *Austrittsarbeit* F an den Emissionsorten ist nicht bekannt, deshalb erfolgt die FN-Analyse mit der mittleren Austrittsarbeit von Nb (4 eV). Selbst im Falle eines Emitters aus Nb kann durch Polarisation des Adsorbates die Austrittsarbeit verändert sein. Dies wirkt sich für alle Bedeckungen besonders auf b_{FN} , weniger auf S_{FN} aus. Ist das reale F kleiner (größer), dann ist das ermittelte b_{FN} größer (kleiner) als b_{geo} . Außerdem ist die Ausbuchtung im FN-Plot bei größerem F ausgeprägter, was einen "steileren Anstieg" und somit kleineres minimales b_{FN} und ein größeres maximales S_{FN} zur Folge hat. Die Rechnungen berücksichtigen den Einfluß der *Bildladung*. Bei der FN-Analyse wird die Bildladung nicht berücksichtigt, weshalb b_{FN} bei $F = 4$ eV um ca. 5% größer als b_{geo} und S_{FN} um ca. zwei Größenordnungen größer als S_{geo} sind.

Eine geringere *Bindungsenergie* B_e des Adsorbatzustandes führt zu einer ausgeprägteren Ausbuchtung im FN-Plot, also zu kleinerem minimalen b_{FN} und zu größerem maximalen S_{FN} . Das Auftreten der Resonanz verschiebt sich dann aber auch zu höheren Strömen, d. h. die starken Veränderungen der FN-Parameter liegen unter Umständen nicht im Meßbereich. Je größer der *Adsorbatabstand* d , desto "schneller" durchläuft die Resonanz mit variierendem elektrischen Feld den Bereich der Fermi-Energie und desto stärker erhöht die Resonanz den FE-Strom. Die Durchmesser typischer Restgasmoleküle (H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O) liegen zwischen 1,9 Å und 4,6 Å [242]. Geht man von lose gebundenen Adsorbatmolekülen aus, liegen Werte für d bis zu 5 Å im realistischen Bereich. Der Fall mehrerer Adsorbatlagen wurde im Modell nicht berücksichtigt, er könnte jedoch qualitativ als Überlagerung von Zuständen mit kleineren und größeren Abständen zum Metall betrachtet werden, wobei der Zustand mit größerem d bei entsprechendem B_e am meisten zum tragen kommt. Weiterhin kann bei Anwesenheit einer isolierenden Oxidschicht diese als zusätzlicher "Abstandhalter" dienen, allerdings verringert das Dielektrikum die Steigung der Potentialbarriere im Bereich der Oxidschicht. Es sind also noch größere Werte für d und somit im Vergleich zu den Beispielrechnungen noch stärkere Veränderungen der FN-Parameter vorstellbar.

Der geometrische *Feldüberhöhungsfaktor* b_{geo} bestimmt in erster Linie, bei welchem makroskopischen Feld E_0 sich eine bestimmte Resonanz auswirkt, da letztendlich das mikroskopische Feld $b_{\text{geo}} \cdot E_0$ ausschlaggebend ist. Je kleiner die *Emissionsfläche* S_{geo} ist desto stärker können einzelne oder wenige Adsorbatmoleküle den Gesamtstrom beeinflussen und desto weniger "Bedeckungszustände" gibt es, da $q \cdot S_{\text{geo}}$ ein ganzzahliges Vielfaches der Adsorbatgröße sein muß. S_{geo} ist für einen festen Parametersatz (also b_{geo} , F , B_e , d , etc.) auch mit ausschlaggebend dafür, ob sich die Resonanz in einem bestimmten Meßbereich auswirkt oder nicht, da z. B. bei kleinerer Emissionsfläche für den gleichen Gesamtstrom ein höheres mikroskopisches Feld erforderlich ist.

Wie bei den meisten Modellen in der Physik ist auch die dargestellte Betrachtung des resonanten Tunnelns eine Vereinfachung und kann sicher nicht alle Facetten des Adsorbateinflusses auf die FE exakt beschreiben. Die realen Systeme sind komplizierter (Oxide, mehrere Lagen von Adsorbaten, mehrere Zustände eines Adsorbates, verschiedene Adsorbate, Änderung von F durch die Adsorbate). Befinden sich z. B. für $q > 1$ mehrere Zustände hintereinander im Bereich der Fermi-Energie (größere d , Überlagerung von Resonanzen), sind noch ausgeprägtere Effekte zu erwarten. Auch ist durch Desorption einer Adsorbatart und Adsorption eines anderen Adsorbates, was z. B. zusätzlich noch durch einen bestimmten FE-Strom induziert werden könnte, Switching zwischen den Emissionszuständen von zwei verschiedenen (B_e ; d)-Parametersätzen denkbar. Stärkere Veränderungen der FN-Parameter als in den Beispielrechnungen erzielt werden in Messungen tatsächlich auch beobachtet (siehe Abb. 3.25 und Abb. 3.27). Eine Variation der geometrischen Verhältnisse (b_{geo} und S_{geo}) ist zum Teil gleichbedeutend mit einer geänderten B_e und d . Aus all diesen Gründen ist es nicht möglich, aus den vorliegenden Daten Rückschlüsse auf die beteiligten Adsorbatzustände zu schließen. Diese können ohnehin ihre Lage durch unterschiedlich starke Bindung oder durch den Einfluß des elektrischen Feldes ändern. Ein generelles Problem der quantitativen Analyse dieser parasitären Emitter ist auch, daß viele Parameter (Emittermaterial, Austrittsarbeit, evtl. veränderte Austrittsarbeit, Oxide, "zuständige" Adsorbatart, Bedeckung) unbekannt und experimentell hier nicht zugänglich sind.

In den Rechenbeispielen wurden die Bindungsenergien so gewählt, daß sich für Ströme zwischen 0,5 nA und 10 nA minimale b_{FN} und maximale S_{FN} ergeben. Ein bestimmtes B_e ist aber nicht generell günstig für starke Veränderungen in den FN-Parametern, da die Resonanzenergie sich mit Austrittsarbeit und Adsorbatabstand gegenüber dem Fermi-Niveau verschiebt. Außerdem hängt es auch von b_{geo} und S_{geo} ab, ob sich die Resonanz im untersuchten Meßbereich befindet. Als groben Anhaltspunkt für die Energiezustände lose gebundener Adsorbate kann man die Energietermschemata typischer freier Moleküle betrachten. Typische Restgasmoleküle wie H_2 , N_2 , O_2 und CO besitzen mehrere im Grundzustand nicht besetzte elektronische Energieniveaus im interessierenden Bereich von 0 eV bis 5 eV unterhalb der

Ionisierungsgrenze [243]. Je nach Grad der Wechselwirkung sich überlappender Wellenfunktionen von Metallelektronen und Molekülorbitalen können sich diese Niveaus verschieben bzw. es können sich sogar neue Orbitale bilden. Es wurden auch schon unterschiedliche Energien für die Zustände von verschiedenen Atomen eines aus einem Element bestehenden Moleküls lokalisiert. So kann z. B. bei einem N₂-Molekül, dessen Molekülachse senkrecht zur Metalloberfläche liegt, der gleiche Zustand des "inneren" Atoms durch die Wechselwirkung mit den Metallelektronen eine andere Energie besitzen als der des "äußeren" Atoms [244]. Schließlich besteht auch noch die Möglichkeit, daß die Energiezustände durch die Wirkung des elektrischen Feldes verschoben werden.

Die prinzipielle Funktionsweise der an Emittlern beobachteten Veränderungen im FE-Verhalten durch Adsorbate kann jedoch mit dem Modell erklärt werden. Zum Teil stimmen Meßdaten und Beispielrechnungen auch quantitativ überein.

Um diese von Adsorbaten verursachten Phänomenen an parasitären Emittlern weiter zu untersuchen und Details besser zu verstehen, wäre eine Spektroskopie der emittierten Elektronen ein großer Fortschritt. Mittels einer speziellen Lochanode wäre vor allem auch eine hohe Ortsauflösung des Spektrometers von Vorteil. Dabei sollte der Einfluß typischer Restgase durch kontrollierte Adsorption erforscht werden. Aufgrund starker Oberflächendiffusion bzw. De- und Adsorption bei Raumtemperatur sollte der Emitter dabei gekühlt werden. Problematisch könnte die Reinigung parasitärer Emitter vor solchen Experimenten sein, da vorher Adsorbate zwar entfernt werden sollten, aber die Geometrie des Emitters nicht zerstört werden darf. Dies könnte z. B. durch eine moderate *in situ* Heizbehandlung erfolgen.

3.2.4 "Intrinsische" Feldemissionsmessungen an Niobkathoden

Bei parasitären Emittlern ist die Bestimmung der Geometrie und deren Parameterisierung mit einem hohen Aufwand verbunden. Elementzusammensetzung und -verteilung sind meist experimentell nicht zugänglich und daher unbekannt. Weiterhin variieren Geometrie und Elementzusammensetzung bei parasitären Emittlern sehr stark. Zur Bestätigung der durch Analyse parasitärer Emitter gewonnenen Erkenntnisse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit die FE defektfreier, unterschiedlich präparierter Nb-Oberflächen untersucht [93]. Hier ist die Elementzusammensetzung experimentell gut zugänglich und die Feldüberhöhung aufgrund der Oberflächenrauigkeit bewegt sich in einem relativ engen Rahmen. In Abwesenheit von Fremdelementen kann eine FE nach dem MIV- oder MIM-Modell von vornherein ausgeschlossen werden.

Die Messungen erfolgten an vier polykristallinen Nb-Proben, zum einen an D1 und D3 (Heraeus, RRR \approx 300) mit einer Korngröße in der Größenordnung von Millimetern, zum anderen an PK5 und PK9 (Wah Chang, RRR \approx 250) mit einer Korngröße von \sim 10 μ m. Vor allem Probe PK9 wies laut SEM-Analyse eine vergleichsweise raue Oberfläche auf.

Die vorgenommenen Behandlungsschritte waren naßchemische Präparation, Sputter-desorption durch Ionenbeschuß, erneute Adsorption ("re-adsorbiert") der gesputterten Flächen durch Lagerung (> 1 h) der Proben im UHV, erneute Oxidation ("re-oxidiert") durch mehrtägige Belüftung der Probe und Heizbehandlungen (400 °C, 60 Minuten und 1400 °C, 30 Minuten). Der Ionenbeschuß erfolgte mit gerastertem Strahl bei einem Einfallswinkel von 24° mit ein- bzw. bis zu dreifach ionisiertem Argon bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV bzw. 5 kV. Als Einstellungen wurde der Modus "sanft, schnell" bzw. "schnell" gewählt (vergleiche Kapitel 2.1.5), so daß 15 nm bzw. 250 nm mit einer Rate von 0,33 nm/min bzw. 4,1 nm/min abgetragen wurden. Vergleichsmessungen an einer Probe zeigten keinen signifikanten Einfluß der verschiedenen Sputtermodi auf die FE. Nach dem Sputtern konnten bei einem Druck von etwa 10^{-9} mbar erste Spuren von O und C nach ca. 45 Minuten mit AES detektiert werden. Unter die Kategorie "gesputterte" Oberfläche fallen deshalb Messungen, die innerhalb der ersten 45 Minuten nach dem Ionenbeschuß durchgeführt worden waren.

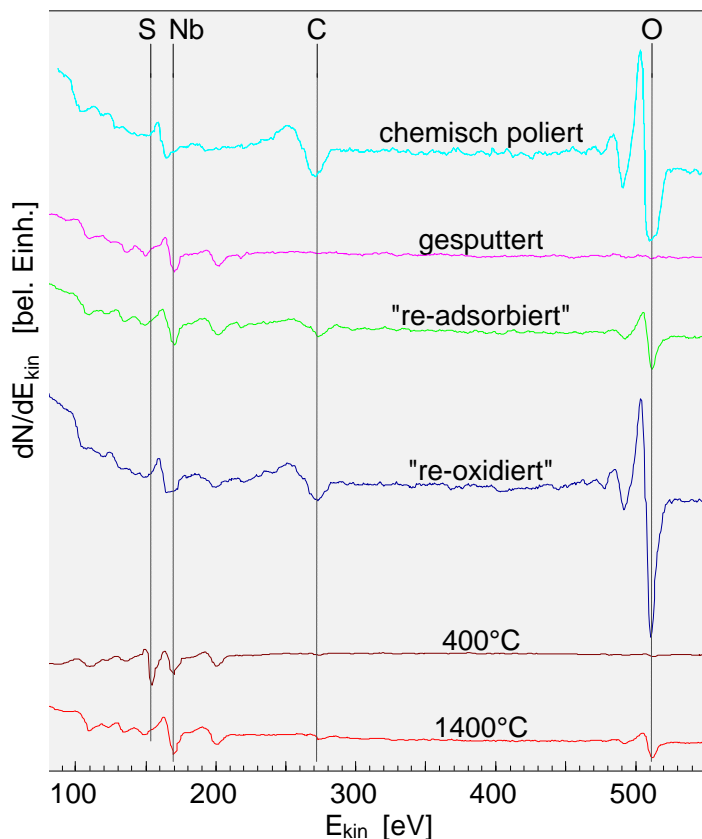


Abb. 3.28 Typische Augerelektronenspektren unterschiedlich behandelter Nb-Oberflächen am Beispiel von Probe PK5.

Die Elementzusammensetzung jeder Behandlungskategorie wurde mit AES charakterisiert. In Abb. 3.28 sind typische Spektren – aufgenommen an PK5 – dargestellt. Abgesehen von Nb befinden sich auf einer naßchemisch präparierten oder der Luft ausgesetzten Nioboberfläche C und O. In der Abbildung ist auch zu sehen, daß der Nb-Hauptpeak durch die in diesen Fällen unvermeidbare Oxidbildung gegenüber seinem nominellen Wert von 167 eV zu geringeren Werten hin verschoben war. Auf der gesputterten Oberfläche konnte nur Nb nachgewiesen

werden. Nach einiger Zeit (meist $\gg 1$ Stunde) im UHV befand sich wieder C und O auf der Oberfläche (re-adsorbiert). Nach der HT bei 400 °C war bei Probe PK5 ein deutliches S-Signal zu sehen, während bei D3 nach der gleichen Behandlung C mit karbidischer Peakform und kein S detektiert wurde. Eine HT bei 1400 °C ließ den Schwefel auf der Oberfläche von PK5 wieder verschwinden. Das Heizen führte in allen Fällen zu einem Verschwinden des Sauerstoffs von der Oberfläche. Das O-Signal der geheizten Probe in der Abbildung rührt von der Re-Adsorption während der langen Zeit zwischen HT und AES. Im folgenden werden die Auswirkungen der Oxide und Adsorbate auf das FE-Verhalten behandelt, die speziell durch das Heizen verursachten Effekte werden im nächsten Unterkapitel diskutiert.

Die Charakterisierung bezüglich der FE erfolgte durch Messung von E_{on} , b_{FN} und S_{FN} an 389 Stellen (durchschnittlich 28 Stellen je Probe und Behandlung) mit stumpfer Mikroanode ($r_{\text{K}} \approx 5 \mu\text{m}$) gemäß der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Vorgehensweise. Im Gegensatz zu parasitären Emittlern war es hier unmöglich, ein und dieselbe Stelle nach unterschiedlicher Oberflächenbehandlung zu messen. Es ist daher sinnvoll, die nach unterschiedlichen Behandlungen aufgetretenen Emissionseigenschaften immer jeweils innerhalb einer Probe miteinander zu vergleichen, da die Rauigkeit der Proben von der Herkunft und der Vorgesichte des Materials beeinflusst wird.

Tabelle 3.7 Gemittelte Emissionsparameter (mit statistischen Fehlern) von unterschiedlich behandelten Oberflächen verschiedener Nb-Proben.

	chemisch poliert	gesputtert	"re-adsorbiert"	"re-oxidiert"	400°C 60min	1400°C 30min
b_{FN}						
D1	2,9 ±0,2	1,7 ±0,1	1,7 ±0,1			
D3	2,2 ±0,1	1,3 ±0,04			2,1 ±0,3	
PK9	4,5 ±0,5		2,9 ±0,4			
PK5	3,0 ±0,4	1,7 ±0,2	3,0 ±0,3	2,6 ±0,2	1,0 ±0,03	1,2 ±0,05
S_{FN} [cm ²] (±Δ) [†]						
D1	4,0·10 ⁻¹¹ (±0,25)	2,0·10 ⁻⁹ (±0,25)	1,0·10 ⁻⁹ (±0,45)			
D3	2,1·10 ⁻¹¹ (±0,75)	8,7·10 ⁻⁹ (±0,41)			4,7·10 ⁻¹⁰ (±2,28)	
PK9	2,5·10 ⁻¹¹ (±0,72)		9,3·10 ⁻¹⁰ (±0,64)			
PK5	1,1·10 ⁻¹³ (±0,43)	2,8·10 ⁻⁸ (±1,11)	1,7·10 ⁻¹² (±0,36)	1,1·10 ⁻¹² (±0,36)	1,1·10 ⁻⁸ (±0,43)	2,5·10 ⁻¹⁰ (±0,34)
E_{on} [MV/m]						
D1	1141 ±37	1438 ±43	1579 ±66			
D3	1636 ±56	2154 ±77			2314 ±226	
PK9	937 ±55		1122 ±74			
PK5	1873 ±109	1552 ±73	1280 ±64	1573 ±73	2291 ±57	2302 ±65

[†]) Logarithmische Mittelung, also eigentlich $10^{\overline{\log S_{\text{FN}}} \pm \Delta}$.

Die je Probe und Behandlung gemittelten Emissionsparameter sind in Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Wie für Metalloberflächen mit einer endlichen Restrauigkeit nach der FN-Theorie zu erwarten ist, lagen die Werte für b_{FN} nahe Eins. Auch die mittleren S_{FN} befinden sich in geometrisch realistischen Größenordnungen. Somit sind auch die Einsatzfeldstärken

von \sim GV/m prinzipiell im Einklang mit der FN-Theorie. Im einzelnen ist zu sehen, daß das mittlere b_{FN} durch Sputtern abnahm und durch die darauffolgende Adsorption oder Oxidation wieder zunahm. Der Wert von S_{FN} war nach dem Sputtern größer, nach erneuter Adsorption (Oxidation) wurde er durchschnittlich wieder kleiner. Im Zusammenhang mit dieser Veränderung der FN-Parameter könnte stehen, daß sich bei der Bildung von Nioboxid Nb_2O_5 -Einkerbungen bilden [69], wodurch die geometrische Feldüberhöhung einer chemisch polierten Nioboberfläche höher ist. An D1 scheinen größere Effekte mit der Entfernung der Oxide verknüpft zu sein, während sich die FN-Parameter der gesputterten und der re-adsorbierten Probe nicht wesentlich unterschieden. Dagegen war bei PK9 eine starke Wirkung durch die Re-Adsorption festzustellen. In den meisten Fällen ging die Zu- bzw. Abnahme von b_{FN} mit einer Ab- bzw. Zunahme von E_{on} einher. Mit steigendem Strom gewinnt der vorexponentielle Faktor mehr und mehr an Einfluß, weshalb Änderungen in S_{FN} vor allem im Bereich großer Ströme zum tragen kommen. Bei Probe PK5 stieg S_{FN} durch das Sputtern um mehr als fünf Größenordnungen an, so daß bereits für einen Einsatzstrom von 0,5 nA trotz niedrigerem b_{FN} ein geringeres elektrisches Feld benötigt wurde.

Die im Vergleich zu den anderen Proben höheren b_{FN} und niedrigeren E_{on} von PK9 sind durch die höhere Oberflächenrauigkeit der Probe, wie in der SEM-Analyse zu sehen war, zu erklären.

In Abb. 3.29 sind die FN-Parameter der einzelnen Stellen gegeneinander aufgetragen. Neben den Unterschieden, die sich zwischen den Kategorien auf den einzelnen Proben bereits in den gemittelten FN-Parametern widerspiegelten, zeigte sich hier ein zu parasitären Emittern analoges Verhalten. Hohe S_{FN} sind mit kleinen b_{FN} verknüpft und umgekehrt, außerdem sind die Werte von S_{FN} zum Teil unrealistisch hoch. Bei reiner "FN-Emission" erwartet man bei kompliziert geformten Partikeln und Defekten keinen Zusammenhang zwischen den FN-Parametern, sondern statistisch streuende Werte in einem engen Bereich. Der Grund dafür ist, daß nach dem Modell überlagerter Mikrostrukturen die Feldüberhöhung durch "beide" Strukturen festgelegt wird, die Emissionsfläche jedoch nur durch die Substruktur. Bei den vorliegenden Messungen an defektfreien, polykristallinen Nb-Oberflächen hat man es jedoch mit einfachen Geometrien wie z. B. ebenen Flächen oder relativ stumpfen Ecken und Kanten zu tun. In diesem Fall wäre es daher denkbar, neben einer gewissen Streuung bei größeren b_{FN} eine geometrisch bedingte Tendenz zu kleineren S_{FN} zu beobachten, da spitzere Strukturen eine stärkere Feldüberhöhung auf einer kleineren Fläche besitzen. Dieser Sachverhalt wird durch MAFIA-Rechnungen [48] an einfachen Geometrien – die Resultate sind ebenfalls in Abb. 3.29 eingezeichnet – deutlich. Hierzu wurde das Feld einer Mikroanode mit $r_{\text{K}} = 5 \mu\text{m}$ bei einem Abstand von $1 \mu\text{m}$ über einer ebenen Fläche ($b_{\text{geo}} = 1$), über einer trichterförmigen Einbuchtung ($b_{\text{geo}} < 1$) und über konisch zulaufende Erhebungen ($b_{\text{geo}} > 1$) mit unterschiedlichen Spitzenkrümmungsradien ($0,2 \mu\text{m}$ und $0,05 \mu\text{m}$) berechnet. Die Steigung der

Seitenflächen der Strukturen mit $b_{\text{geo}} \neq 1$ betrug 0,5. Die so berechneten b_{geo} und S_{geo} zeigen in der halblogarithmischen Auftragung von Abb. 3.29 einen nahezu linearen Verlauf. Auch zwei-dimensionale Geometrien (z. B. Kanten) müßten in etwa auf dieser Linie liegen, da diese bei gleichem Winkel und Krümmungsradius ein etwas geringeres b_{geo} und ein etwas vergrößertes S_{geo} besitzen. Für die vorliegende Meßanordnung beträgt die realistische Obergrenze für S_{geo} etwa 10^{-6} cm^2 , während in der anderen Richtung noch größere b_{geo} und kleinere S_{geo} als in den Diagrammen eingezeichnet vorstellbar sind.

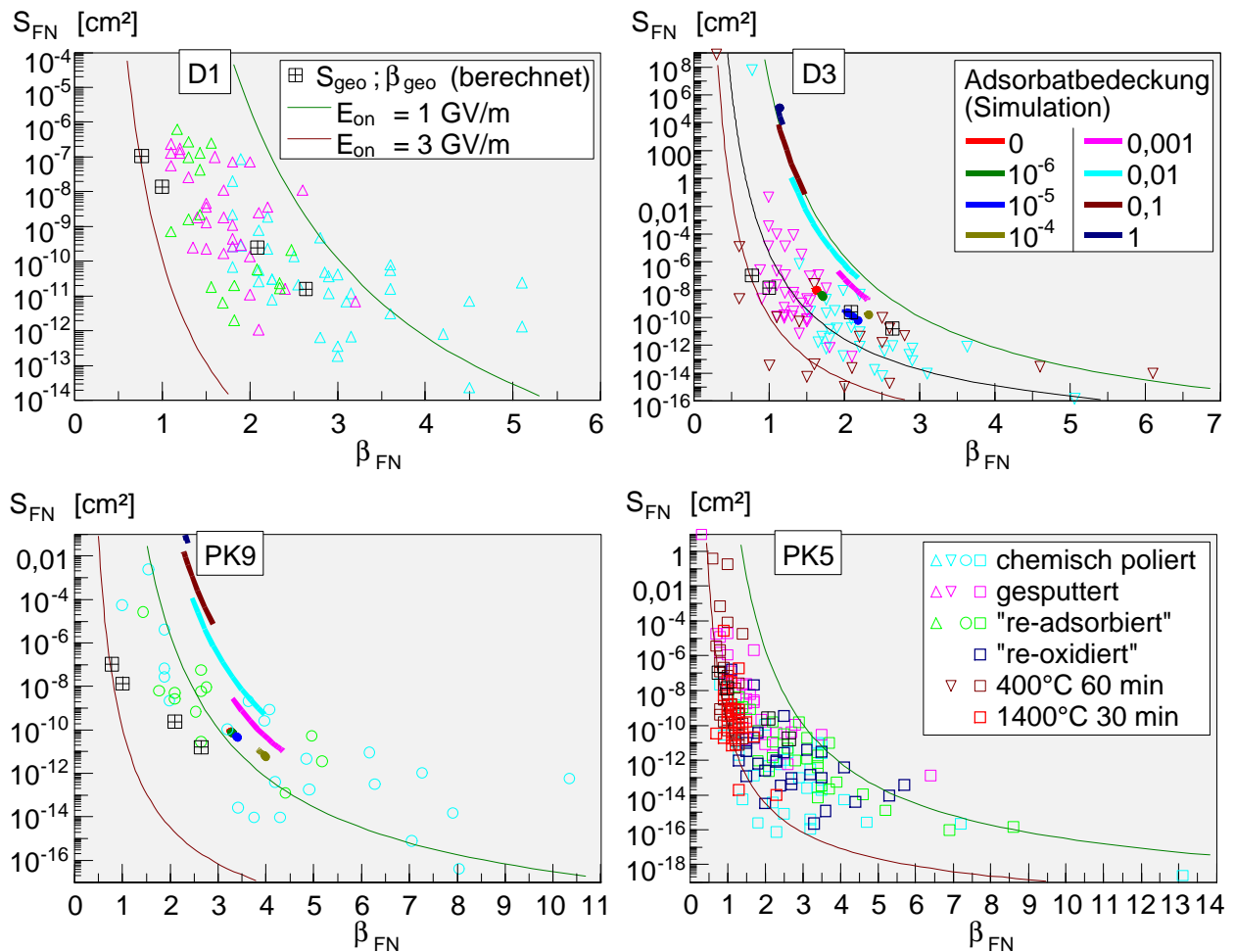


Abb. 3.29 FN-Parameter, ermittelt aus den "intrinsischen" FE-Messungen an den Proben D1, D3, PK9 und PK5. In den Diagrammen sind zusätzlich Datenpunkte ($S_{\text{geo}}, \beta_{\text{geo}}$) eingezeichnet, die mit Hilfe von Feldverteilungsrechnungen ermittelt wurden und einen von geometrischen Gesichtspunkten erwarteten Zusammenhang zwischen den FN-Parametern wiedergeben. Die Diagramme von D3 und PK9 enthalten zudem Kurven, die aus Simulationsrechnungen mit Hilfe der Theorie des resonanten Tunnelns berechnet wurden.

Ein Teil der Meßwerte ließe sich also durchaus mit metallischer FN-Emission alleine erklären, dennoch liegen viele Punkte nicht im Bereich dieser berechneten Werte. Wie schon im Fall parasitärer Emittter muß also auch hier der Einfluß von Adsorbaten und Oberflächenverbindungen – im wesentlichen Nioboxiden – berücksichtigt werden. Anhand zweier Rechenbeispiele wird in Abb. 3.29 verdeutlicht, wie sich im Rahmen des Modells des resonanten Tunnelns der zusätzliche Einfluß der Adsorbate auswirkt. In der Simulation wurde

für $F = 4$ eV, $W_f = 6$ eV und $T = 300$ K verwendet. Im Diagramm "D3" ("PK9") betrug $b_{\text{geo}} = 1,5$ (3), $S_{\text{geo}} = 10^{-10}$ (10^{-12}) cm^2 , $d = 5$ (3) Å und $B_e = 3,2$ (3,35) eV. In den gezeigten Rechenbeispielen wurde eine mögliche Änderung der Austrittsarbeit, die in erster Linie zu einer Verschiebung der berechneten Kurven in "horizontaler" Richtung (vergleiche Kapitel 3.2.3) führt, noch nicht berücksichtigt. Weiterhin fraglich ist der Einfluß der Bildladung, der in den Formeln für die Simulation, jedoch nicht in die FN-Analyse eingeht. Eine Berechnung der $I(E)$ -Kennlinien ohne Berücksichtigung der Bildladung hätte bei $F = 4$ eV um ca. zwei Größenordnungen geringere S_{FN} zur Folge, b_{FN} wäre um ca. 5% kleiner. Die gezeigten Simulationen würden dadurch noch mehr in den Bereich der Meßpunkte rücken. Wie schon bei den parasitären Emittoren kann also das Zustandekommen der gemessenen Daten durch eine Überlagerung von realistischen geometrischen Parametern b_{geo} und S_{geo} mit den durch Adsorbate verursachten Veränderungen erklärt werden.

3.2.5 Heizeffekte

Die *Deaktivierung* aller Arten von Emittoren durch Heizbehandlungen bei Temperaturen oberhalb 1200 °C wurde in vorangegangenen Wuppertaler Arbeiten ausführlich behandelt [15, 16, 58]. Die Proben wurden dabei im allgemeinen durch Elektronenbeschuß geheizt. Mit Hilfe von SEM-Analysen wurde festgestellt, daß die Emittoren zum Teil völlig verschwinden, sich zum Teil morphologisch stark verändern, der größte Teil zeigte jedoch im Rahmen der Auflösung des SEM unverändertes Aussehen. Bei diesen Temperaturen kann es je nach Material zum Schmelzen oder Verdampfen des Emittors, aber auch einfach zu einer Glättung der Unterstruktur kommen, wodurch sich die für einen bestimmten Emissionsstrom notwendige elektrische Feldstärke ebenfalls drastisch erhöhen würde.

Zur Diskussion der *Aktivierung* von Emittoren durch Heizbehandlungen sollen zuerst die bisherigen Wuppertaler Ergebnisse zu diesem Thema kurz zusammengefaßt werden [15, 16, 58]. Die Schlußfolgerungen sollen dann vor dem Hintergrund bisheriger und neuer Erkenntnisse erörtert werden.

1. Partikel, die sich bereits auf der Probe befanden, wurden durch HT zwischen 200 °C und 800 °C zur Emission aktiviert, d. h. E_{on} sank von > 100 MV/m auf < 100 MV/m.
2. Die Aktivierung trat sowohl nach naßchemischer Präparation als auch nach vorheriger HT bei 1400 °C auf, letzteres jedoch mit einer geringeren Anzahl aktivierter Emittoren.
3. Nach mehrstündiger HT bei 1400 °C erfolgte trotz Abkühlphase mit langandauerndem Aufenthalt zwischen 200 °C und 800 °C keine Aktivierung. Auch anschließend durchgeführte HT's bei 400 °C führten zu nur geringer erneuter Emittoraktivierung.
4. Aktivierung, Deaktivierung und erneute Aktivierung ist möglich, jedoch handelte es sich bei den erneut aktivierten Emittoren niemals um vorher deaktivierte Emittoren.

5. Auf Proben mit geringerem RRR (vor allem $RRR \approx 30$) war die Zahl aktivierter Emitter höher, allerdings auch die Zahl der Emitter vor der Aktivierung. Möglicherweise ist Nb mit $RRR \approx 30$ aufgrund vieler Einschlüsse nur schlechter präparierbar, also von vornherein mit einer höheren Zahl von Partikeln belastet.
6. Die HT's erfolgten im allgemeinen durch Elektronenbeschuß. Auf resistiv geheizten Proben war die Zahl aktivierter Emitter geringer.
7. Einige Partikel wiesen vor ihrer Aktivierung Aufladungserscheinungen bei der SEM-Analyse auf, an emittierenden Partikeln wurde dies niemals beobachtet.
8. AES zeigte immer eine deutliche Reduktion des O-Gehaltes an der Oberfläche, oft eine Karbidisierung des C-Peaks und meist eine Reduktion des C-Gehaltes. In vielen Fällen wurde eine Segregation von S beobachtet. Zusätzlich war an den Emissionsstellen oft entweder das C- oder das S-Signal erhöht.

In der folgenden Diskussion beziehen sich die in runden Klammern angegebenen Verweise auf die zusammengefaßten bisherigen Wuppertaler Ergebnisse zur Heizaktivierung, die zu diesem Zweck von 1 bis 8 durchnummeriert wurden.

Bei der Aktivierung und Deaktivierung handelt es sich trotz mehrfacher (mindestens zweifacher) Aktivierungszyklen um keinen reversiblen Prozeß, da ein bestimmter Emitter nach Deaktivierung nicht erneut aktiviert werden kann (4). Die Aktivierung muß entweder ein Prozeß sein, der nur zwischen 200 °C und 800 °C stattfindet, oder sie findet auch bei höheren Temperaturen mit sofortiger Deaktivierung eines Emitters nach erfolgter Aktivierung statt. Der Prozeß muß für verschiedene potentielle Emitter mit sehr unterschiedlichen Zeitdauern ablaufen, da immer wieder neue Partikel, jedoch mit zeitlich abnehmender Zahl, aktiviert werden können (2, 3, 4).

Ein möglicher Mechanismus könnte mit dem *Verschwinden der isolierenden Nb₂O₅-Schicht* verknüpft sein, indem isoliert liegende Metallpartikel kontaktiert werden (1, 2, 3, 7, 8). Dies ist auch bei 1400 °C der Fall, jedoch könnten in diesem Fall leitende Partikel, die bei 1400 °C noch nicht schmelzen, nach der Kontaktierung höheren Temperaturen ausgesetzt sein, indem deren geometrische Feldüberhöhung in der Elektronenstrahlheizstation eine lokale Fokussierung von Elektronen auf das Partikel verursacht. Wichtig ist hier zu bemerken, daß eine "signifikante" Deaktivierung bisher nur in der Elektronenstrahlheizstation durchgeführt wurde. Zwar wurden auch zwei Nb-Proben bei 1400 °C resistiv geheizt, jedoch befanden sich auf diesen Proben vorher insgesamt nur drei Emitter, hinterher zwei. Nach 1400 °C können definitiv nur noch Partikel höherer Schmelztemperatur übrig sein, somit ist danach die Zahl potentieller Emitter geringer (2, 3). Die Zeitdauer für das Verschwinden der Oxidschicht muß sich von Partikel zu Partikel, z. B. in Abhängigkeit der Getter-Eigenschaften bestimmter Elemente, deutlich unterscheiden.

In [16] wurde ein Mechanismus diskutiert, der auf der geometrischen Feldüberhöhung durch Partikel kombiniert mit einer *erhöhten "intrinsischen" FE durch orthorhombische Phasen von NbS₂ oder Nb₂C* beruht. Diese Phasen können sich im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 800 °C bilden. Der Schwefel reichert sich dabei durch Segregation aus dem Probeninnern an der Oberfläche an, Nb₂C entsteht durch Chemisorption kohlenstoffhaltiger Adsorbate (8). Die FE-Messungen an defektfreien Nioboberflächen (siehe Tabelle 3.7) zeigen jedoch, daß nach einer HT bei 400°C weder die Anwesenheit von Schwefel (PK5) noch von (karbidisiertem) Kohlenstoff (D3) zu einer verringerten "intrinsischen" Einsatzfeldstärke führt, sondern sogar zu einer Erhöhung von E_{on} . Der S-Gehalt auf der Oberfläche von PK5 lag dabei durchaus in der Größenordnung der heizaktivierten Emitter mit erhöhtem S-Gehalt aus [16]. Auch die Tatsache, daß eine Aktivierung nie an mechanischen Defekten beobachtet wurde, spricht gegen einen Mechanismus, der auf einer Änderung der intrinsischen FE auf feldüberhöhenden Strukturen beruht.

Ein alternativer Aktivierungsprozeß könnte in nicht reversiblen *Phasenumwandlungen des Partikelmaterials* begründet sein, die z. B. dessen Leitungszustand ändern. Allerdings dürfte sich dabei nicht die Form des Partikels ändern (1, 7).

Und schließlich ist ein *Aufrichten länglich geformter Partikel im elektrostatischen Feld* der Elektronenstrahlheizstation nicht auszuschließen. Dies kann aber nur für einen Teil der Emitter der Fall sein, da auch bei resistivem Heizen eine Aktivierung festgestellt wurde (6).

Auch bei den beiden zuletzt erwähnten potentiellen Aktivierungsmechanismen bestünde die Möglichkeit, daß Emitter aus hochschmelzendem Material erst nach Aktivierung zerstört werden, da durch geometrische Feldüberhöhung bei der HT bei 1400 °C eine lokale Fokussierung des Elektronenstrahls und somit eine erhöhte Leistungsdeposition am Emitter stattfindet. Von den diskutierten Möglichkeiten erscheint jedoch der auf dem Verschwinden der Nioboxidschicht von der Probenoberfläche beruhende Aktivierungsmechanismus am wahrscheinlichsten.

3.2.6 Switch On

An parasitären Emittern beobachtet man oft, daß die elektrische Feldstärke, bei der diese aktiv sind, unterhalb der Feldstärke liegt, bei der die Emitter zum ersten mal detektiert wurden. Über das Auftreten und das Ausmaß dieses Switch On bei den Emittern, die auf den an der TTF geschlossen präparierten Proben A bis D gefunden wurden, gibt das Diagramm in Abb. 3.30 Aufschluß. Hier ist die Einsatzfeldstärke aller analysierten Emitter gegen die Scanfeldstärke aufgetragen, bei der die Emitter zum ersten mal in Erscheinung getreten sind. Man spricht in den Fällen, in denen $E(20\text{nA})$ kleiner als die Scanfeldstärke ist, von Switch On. Die Skala für $E(20\text{nA})$ wurde mit Hilfe der FN-Parameter der Emitter aus E_{on} berechnet. Für den Bereich der gemessenen b_{FN} - und S_{FN} -Werte dieser Emitter gilt näherungsweise $E(20\text{nA}) =$

$1,4E_{\text{on}} - 3,5 \text{ MV/m}$. Man kann also bei 76% der analysierten Emitter, also allen Emitttern unterhalb der schräg verlaufenden gestrichelten Linie, von mehr oder weniger stark ausgeprägtem Switch On sprechen. Durchschnittlich lag $E(20\text{nA})$ um 19% unterhalb der Feldstärke, bei welcher der Emitter zu erstenmal detektiert wurde. Bei Emitttern, die bereits auf den ersten Scans vorhanden waren ($E_{\text{Scan}}(20 \text{ nA}) \leq 40 \text{ MV/m}$), lassen sich – wie im Diagramm durch gestrichelte waagrechte Linien angedeutet – keine Aussagen über deren erstmaliges Auftreten machen. Die Emitter im Diagramm sind nach Partikel und Defekte aufgeschlüsselt. Es fällt auf, daß Switch On bei Partikeln häufiger als bei Defekten vorkam. Bei Partikeln lag $E(20\text{nA})$ durchschnittlich um 30% unter $E_{\text{Scan}}(20 \text{ nA})$, bei Defekten nur um 2%.

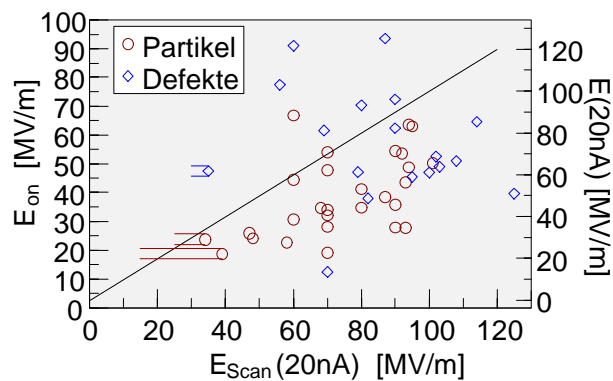


Abb. 3.30 E_{on} der analysierten Emitter in Abhängigkeit der Scanfeldstärke E_{Scan} , bei der diese Emitter zum ersten mal detektiert wurden. Mit Hilfe der typischen FE-Parameter der Emitter wurde aus E_{on} die Feldstärke $E(20 \text{ nA})$ berechnet. Bei allen Emitttern mit $E_{\text{Scan}}(20 \text{ nA}) > E(20 \text{ nA})$, das sind alle Emitter unterhalb der gestrichelten Linie, liegt Switch On vor.

Im Rahmen einer EFE, die hauptsächlich auf geometrischer Feldüberhöhung durch Mikrospitzen beruht, könnte der hinter diesem Phänomen stehende Mechanismus im *Aufstellen länglicher Partikel im elektrostatischen Feld* begründet sein. Dies erscheint bei Betrachtung der Partikel auf den Proben A bis D (Kapitel 3.1) als nicht unwahrscheinlich. Dafür spricht auch, daß Switch On bei Partikeln häufiger als bei Defekten auftrat. Bei Defekten ist ein derartiger Mechanismus eher unwahrscheinlich.

Häufig beobachtete Switching-Phänomene treten im Zusammenhang mit *De- und Adsorption von Gasen* auf. Es liegt daher nahe, das Switch On ebenfalls darauf zurückzuführen. E_{on} kann sich – wie die Simulationsrechnungen gezeigt haben – durch resonantes Tunneln gegenüber reiner FN-Emission um bis zu 50% reduzieren. Die an Emitttern beobachteten sprunghaften Veränderungen in den FN- Parametern b_{FN} und S_{FN} bewegen sich meist entlang Linien konstanter Feldstärke E_{Fit} und konstanten Stromes I_{Fit} (vergleiche Formel 3.3). Liegt der Strom I_{Fit} , wie häufig beobachtet, in der Nähe des Meßbereiches ($\sim \text{nA}$), sind die durch Adsorbate verursachten Änderungen der Einsatzfeldstärke nur gering. Grundsätzlich wäre aber ein Switch On aufgrund von De- oder Adsorption von Gasen sowohl für Partikel als auch für mechanische Defekte denkbar.

Schließlich gibt es noch die bereits in Kapitel 1.1.2 angesprochene Möglichkeit eines durch den *Antenneneffekt* induzierten Switch On. Durch die Feldüberhöhung nach dem Antenneneffekt könnte die Durchschlagsfeldstärke des Isolators zwischen Kathode und Metallpartikel überschritten werden. Dadurch entsteht eine leitende Verbindung und es findet

eine EFE nach dem Mikrospitzenmodell statt. Das E_{on} des eingeschalteten Emitters muß geringer sein als die Feldstärke, die zum Überschreiten der Durchschlagsfeldstärke geführt hat. Ein derartiger Mechanismus ist wieder nur für Partikel vorstellbar.

Aufgrund der vorliegenden Meßdaten kommen alle drei vorgestellten Möglichkeiten als Ursache des Switch On in Frage. Aufschluß darüber, welcher Prozeß mit welcher Häufigkeit vorkommt, könnte unter Umständen eine systematische Inspektion der Probenoberfläche mit dem SEM, z. B. mit Hilfe einer Videoaufzeichnung, geben. Vermutlich wären aber Emitter, die kleiner als $1\ \mu\text{m}$ sind, bei einem gewissermaßen ziellosen Absuchen der Oberfläche im SEM nicht ausreichend gut zu erkennen. Hilfreich dabei wäre auf jeden Fall die Verwendung eines SEM mit deutlich besserer Auflösung als das im FERM eingesetzte *in situ* SEM.

4. Feldemissionsmessungen an CVD-Diamantfilmen

4.1 "Parasitäre" Feldemission

Seit 1991 wurde in vielen Publikationen von starker, d. h. bei geringen elektrischen Feldstärken auftretender FE von CVD-Diamantfilmen berichtet. In den Messungen deutete sich auch an, daß diese EFE teilweise zwar mit hoher Flächendichte, aber doch nicht überall auftritt [28, 142, 143]. Derartige Filme wurden auch im Rahmen dieser Arbeit mit dem FERM untersucht [245, 246]. Die dort möglichen FE-Messungen mit hoher Auflösung in Verbindung mit *in situ* Analysemethoden sollen Anhaltspunkte dafür liefern, inwieweit CVD-Diamantfilme für Anwendungen geeignet sind und welche physikalischen Mechanismen hinter der FE von CVD-Diamantfilmen stecken.

4.1.1 Herstellung der Filme

Im Rahmen einer Kooperation mit dem CSEM (Schweiz) wurden acht HFCVD-Filme mit einem Durchmesser von 14 mm auf Mo-Substraten hergestellt [124]. Als Vorbehandlung wurde das Substrat mit einer Diamantpaste poliert. Die HFCVD der 2 µm und 3 µm dicken, polykristallinen Diamantfilme erfolgte

Tabelle 4.1 Eigenschaften der zwölf untersuchten Diamantfilme im Überblick. Die beiden Filme D2a,b zeigten im Ramanspektrum im Vergleich zu D1a,b einen geringfügig höheren Graphitgehalt. D3a,b bzw. D4a,b wurden unter Verwendung von Trimethylboran bzw. Bortrifluorid dotiert. .

Proben	Substrat	Herstellung/Dotierung/Behandlung	d [µm]	r [Ωcm]
D1 a,b, D2 a,b	Mo	HFCVD / - / -	3	10^{12} - 10^{16}
D3 a,b, D4 a,b	Mo	HFCVD / B (p) / -	2	<0,1
MWun	(100) p-Si	MPCVD / - / -	0,5	$>10^7$ ⁺⁾
MWge	(100) p-Si	MPCVD / - / Ar ⁺	0,5	$>10^7$ ⁺⁾
HHun	(100) p-Si	MPCVD / - / -	3	$>10^7$ ⁺⁾
HHge	(100) p-Si	MPCVD / - / Ar ⁺	3	$>10^7$ ⁺⁾

⁺⁾ Aus [247] abgeschätzt.

bei einer Substrattemperatur $T_S = 830$ °C. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Filme, von denen jeweils zwei unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Abb. 4.1 a) zeigt die typische Morphologie der HFCVD-Filme, deren mittlere Korngröße bei ca. 1 µm lag. Gemäß den Ramanspektren, wie in Abb. 4.2 a)

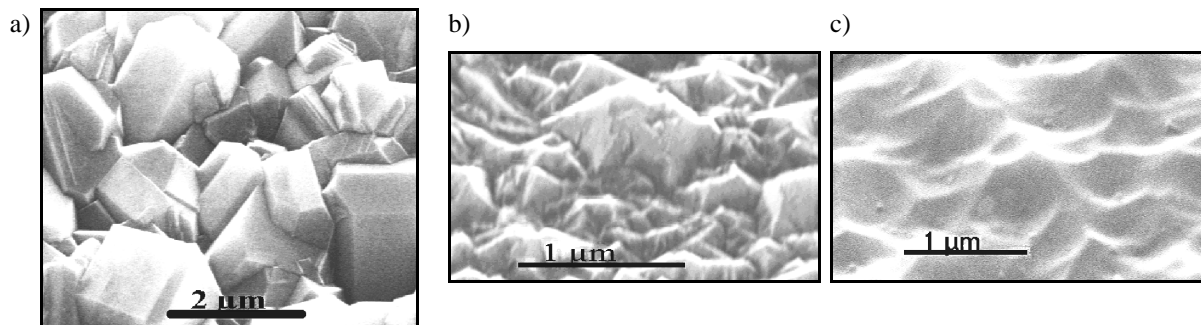


Abb. 4.1 SEM-Aufnahmen von untersuchten CVD-Diamantfilmen, welche die typische Oberflächenmorphologie nach unterschiedlicher Herstellung bzw. Behandlung zeigen: a) HFCVD-Film, b) MPCVD-Film, c) ionengeätzter MPCVD-Film.

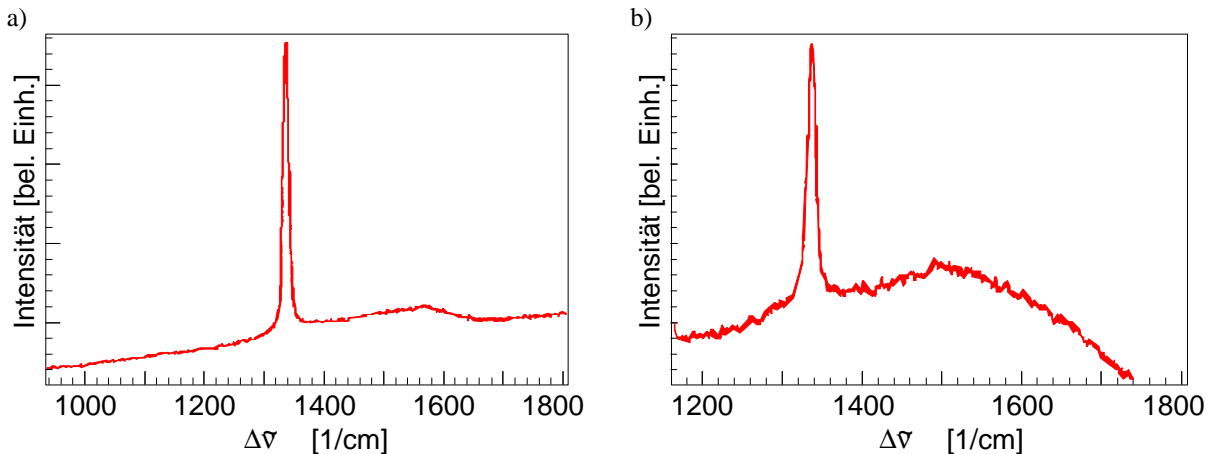


Abb. 4.2 Exemplarische Ramanspektren der untersuchten a) HFCVD-, b) MPCVD-Diamantfilme [247].

exemplarisch für D2a,b zu sehen, handelt es sich bei diesen Filmen um CVD-Diamant hoher Qualität mit sehr geringem Fremdphasenanteil (10 bis 100 ppm Graphit). Die Filme D2a,b wiesen unter den HFCVD-Filmen einen geringfügig höheren Graphitgehalt auf. Vier der acht Filme wurden mit Bor p-dotiert.

Vier weitere Diamantfilme wurden am *fmt* (Universität Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik) durch MPCVD auf Si-Substrat abgeschieden [248]. Die Bekeimung des Substrates mit $r \approx 0,5 \Omega\text{cm}$ bis $2,3 \Omega\text{cm}$ erfolgte durch BEN, die Deposition bei $T_S = 650 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese ebenfalls polykristallinen Diamantfilme mit einer mittleren Korngröße von ca. $0,5 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 4.1) besaßen, wie Abb. 4.2 zeigt, einen geringfügig höheren Fremdphasenanteil. Die Herstellung von zwei Filmen (MW und HH), die zum Teil mit Photolack beschichtet und mit Ar-Ionen geätzt wurden, resultierte letztendlich in vier unterschiedlich behandelte Filme (siehe Tabelle 4.1). Beim Ionenstrahlätzen wurden zwischen 200 nm und 300 nm durch Ar-Ionen mit einer kinetischen Energie von 10 keV ($\vartheta = 22^\circ$) abgetragen. Alle Filme befanden sich vor den FE-Untersuchungen bereits kurzzeitig unbedeckt im Labor.

4.1.2 Feldemissionsmessungen und Emitteranalyse

a) Feldemissionsscans

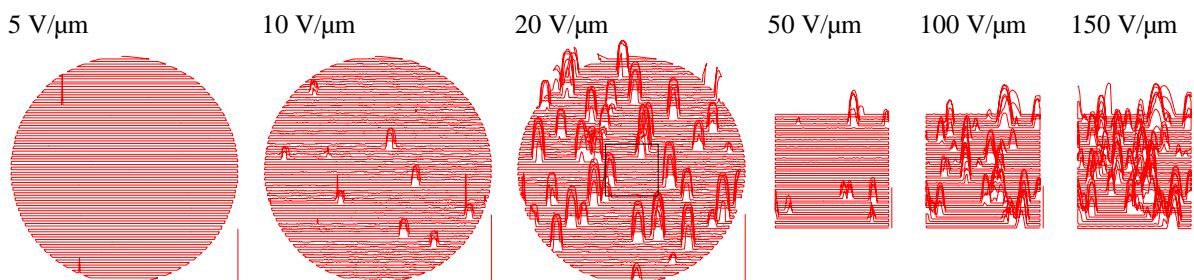


Abb. 4.3 FE-Scans ($I \leq 20 \text{ nA}$) bei unterschiedlichen Feldstärken an Probe D2a, durchgeführt mit flacher Anode ($\varnothing 0,5 \text{ mm}$ bzw. $0,135 \text{ mm}$) bei einem Abstand von $100 \mu\text{m}$ bzw. $25 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ über eine Fläche mit $\varnothing 11 \text{ mm}$ bzw. $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Die eingezeichneten Meßbalken entsprechen einer Reduktion der elektrischen Feldstärke vom jeweils angegebenen Maximalwert auf $0 \text{ V}/\mu\text{m}$.

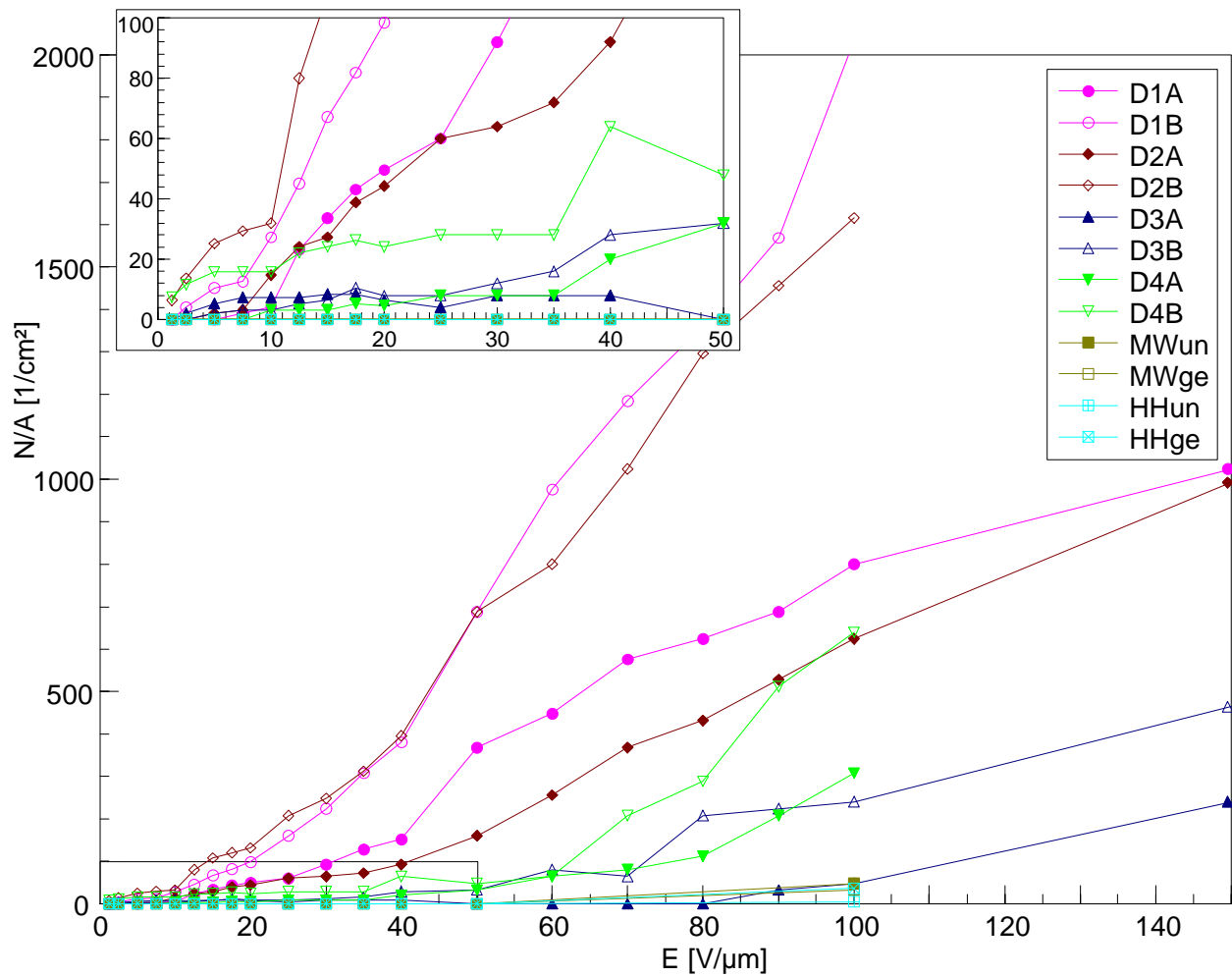


Abb. 4.4 Emitterdichte ($I \geq 20$ nA) verschiedener CVD-Diamantfilme in Abhängigkeit der elektrischen Scanfeldstärke. Der Inset zeigt den Bereich niedriger Feldstärken und Emitterdichten.

An allen Filmen wurden FE-Scans bei elektrischen Feldstärken zwischen $1,25 \text{ V}/\mu\text{m}^*$ und $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ durchgeführt, einige Filme wurden bis $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ gemessen. Abhängig von Probengröße und Feldstärke wurden kreisförmige Flächen mit einem Durchmesser von 11 mm und quadratische Flächen ($11 \times 11 \text{ mm}^2$ bzw. $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$) analysiert. Abb. 4.3 zeigt exemplarisch einige FE-Scans von Probe D2a. Wie man dort sieht, befinden sich auf den Filmen einzelne, räumlich voneinander getrennte Emissionsstellen. Die aus den Scans ermittelten Emitterdichten sind in Abb. 4.4 zu sehen. Die durchschnittlich höchste Emitterdichte zeigte sich bei den undotierten HFCVD-Filmen, bei welchen die ersten Emitter bereits bei $1,25 \text{ V}/\mu\text{m}$ aktiv waren und bei $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ bis zu $2000 \text{ Emitter}/\text{cm}^2$ detektiert wurden. Unter diesen Filmen zeigte der geringfügig variierende Graphitanteil keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis. Die dotierten HFCVD-Filme wiesen etwas geringere Emitterdichten auf.

Eine deutlich geringere Emitterdichte war bei den MPCVD-Filmen festzustellen.

* In der Vakuummikroelektronik üblicherweise benutzte Einheit ($1 \text{ V}/\mu\text{m} \equiv 1 \text{ MV}/\text{m}$), die in dieser Arbeit in den Kapiteln 1.3, 1.4 und 4 verwendet wird. Diese Einheit ist leichter auf benötigte Spannungen und Abmessungen in der Mikroelektronik zu übertragen.

Sämtliche Emittoren auf den MPCVD-Filmen sind als Folge lokalen Ablösens des Diamantfilmes entstanden, d. h. bei ausreichender Adhäsion der Filme am Substrat wären diese Proben bis zu einer elektrischen Feldstärke von $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ feldemissionsfrei gewesen.

b) Analyse der Emissionsstellen auf den HFCVD-Filmen

Auf den HFCVD-Filmen wurden die FE-Eigenschaften von insgesamt 76 einzelnen Emissionsstellen bestimmt. Die Analysen erfolgten bei niedrigen Strömen ($I \leq 10 \text{ nA}$), um die Emittoren durch die Messung möglichst wenig zu konditionieren. Das Histogramm in Abb. 4.5 zeigt die Verteilung der Feldstärke $E(5 \text{ nA})$. Es wurden vorzugsweise stärkere Emittoren, meist mit $E(5 \text{ nA}) < 25 \text{ V}/\mu\text{m}$, zur Analyse ausgewählt. Unabhängig davon läßt sich jedoch sagen, daß die Emittoren auf den HFCVD-Filmen deutlich stärker sind als die parasitären Emittoren, die auf Metallkathoden gefunden wurden. Unter der Annahme einer Austrittsarbeit $F = 4 \text{ eV}$, was etwa einer Emission aus dem Bereich des Valenzbandes bei NEA entspricht, wurden aus der

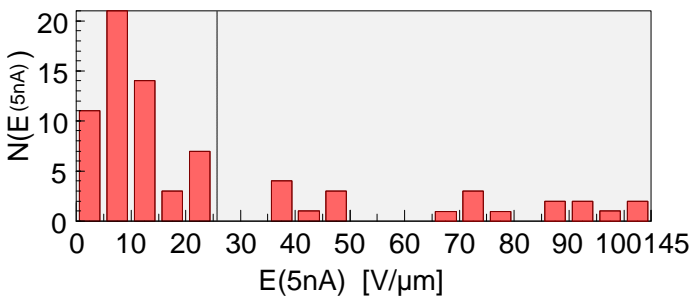


Abb. 4.5 Verteilung der Feldstärke $E(5 \text{ nA})$ von 76 hinsichtlich ihres FE-Verhaltens untersuchten Emittoren auf den HFCVD-Filmen. Die gestrichelte Linie markiert den Mittelwert.

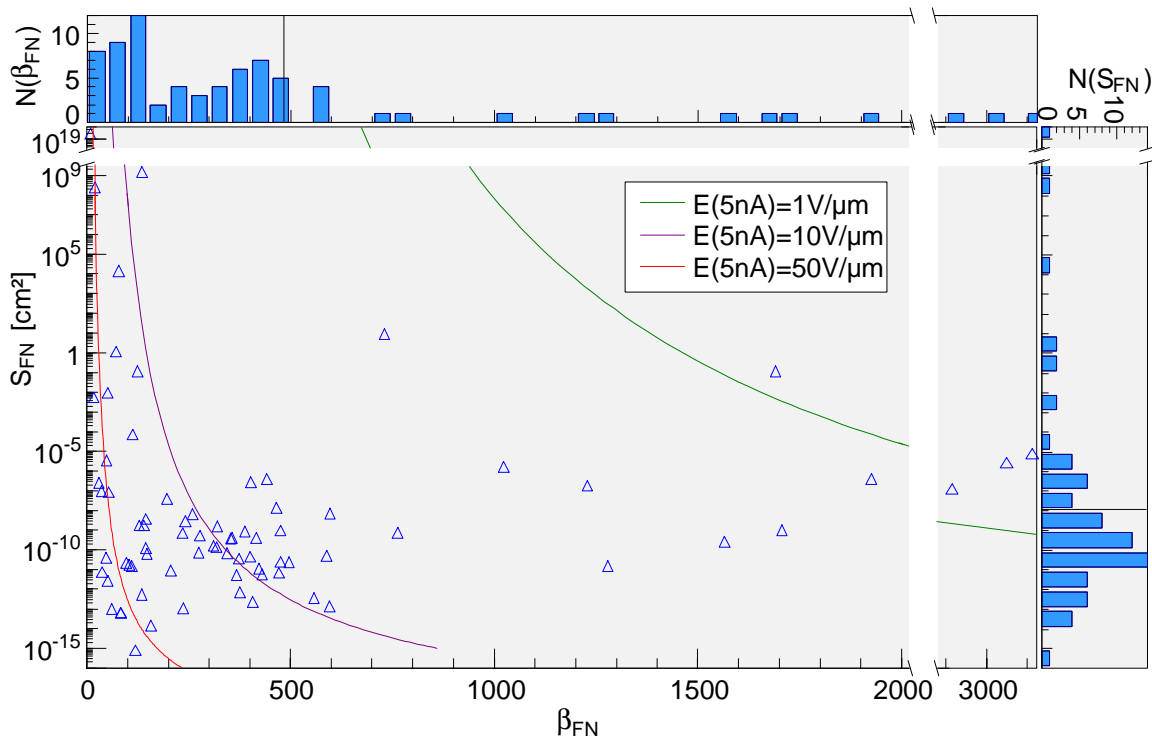


Abb. 4.6 Verteilung bzw. Verknüpfung der FN-Parameter von 76 hinsichtlich ihres FE-Verhaltens untersuchten Emittoren auf den HFCVD-Filmen. Die gestrichelten Linien in den Histogrammen markieren die jeweiligen Mittelwerte. Die Berechnung der FN-Parameter erfolgte mit $F = 4 \text{ eV}$.

$I(E)$ -Charakteristik die FN-Parameter b_{FN} und S_{FN} der Emitter bestimmt. Aus den Verteilungen der FN-Parameter, dargestellt in Abb. 4.6, wird deutlich, daß die im Vergleich zu parasitären Emittern auf Metallen (siehe Abb. 3.24) stärkere FE dieser Emitter hauptsächlich durch größere b_{FN} (Werte bis 3100) verursacht wird, während die S_{FN} sich in einem Rahmen bewegen, der zu den Emittern auf Metallen vergleichbar ist. Weiterhin fällt auf, daß die FN-Parameter völlig unkorreliert sind.

An 32 Emissionsstellen, hauptsächlich auf den undotierten Filmen, wurde eine weitergehende Analyse durchgeführt. Neben der Bestimmung der FE-Eigenschaften dieser Emitter wurde der genaue Emissionsort mit einer feinen Mikroanode lokalisiert und, wie an einem Beispiel in Abb. 4.7 a zu sehen, *in situ* mit dem SEM analysiert. Auf diese Weise konnten die Emitter bei externen SEM-Analysen und EDX wiedergefunden werden (z. B. Abb. 4.7 b). Aufgrund dieser Untersuchungen ließen sich die Emitter in drei unterschiedliche Klassen einteilen:

- Fehlwachstumsstellen, d. h. große Diamantstrukturen, die aus dem Film herausgewachsen sind oder lose auf dem Film aufliegen,
- Metallpartikel und
- Bereiche ohne morphologische Besonderheiten.

Zur Untersuchung der Strombelastbarkeit wurde an 22 Emittern wiederholt eine Messung der Feldstärke $E(5 \text{ nA})$ und eine FN-Analyse mit sukzessive ansteigendem Maximalstrom durchgeführt. Der Strom wurde bis zum Eintreten deutlicher Veränderungen im FE-Verhalten, aus apparativen Gründen aber höchstens bis $100 \mu\text{A}$ erhöht. Eine abschließende *ex situ* SEM-Analyse zeigte die Auswirkungen der Hochstrombelastung und lieferte nochmals eine Bestätigung des zuvor schon unter Verwendung einer Mikroanode in Verbindung mit *in situ* SEM ermittelten Emissionsortes.

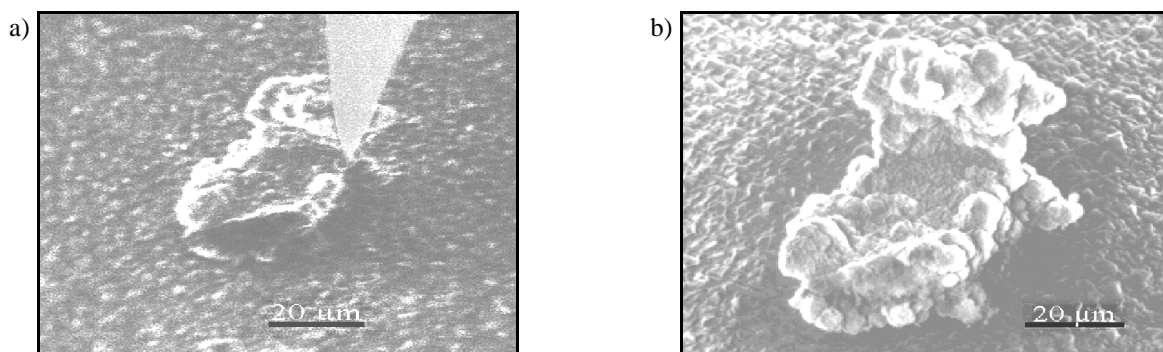


Abb. 4.7 *In situ* (a) mit Mikroanode) und externe (b) SEM-Analyse einer lose aufliegenden Fehlwachstumsstelle, die bereits bei $0,8 \text{ V}/\mu\text{m}$ einen Strom von 5 nA emittierte.

Es wurden neun *Fehlwachstumsstellen*, die alle auf den undotierten HFCVD-Filmen gefunden worden waren, untersucht. Die Größe dieser Strukturen reichte von wenigen Mikrometern bis $50 \mu\text{m}$. Acht solcher Stellen wurden mit EDX untersucht. Abgesehen vom Kohlen-

stoff wurden dabei immer metallische Verunreinigungen festgestellt, die vermutlich als Nukleationszentren für das anomale Wachstum dieser Strukturen dienten. Die gefundenen Fremdelemente waren 8x Mo (gegenüber der restlichen Oberfläche erhöhtes Signal), 7x Fe, 5x Al, 3x Ti und 1x Cr.

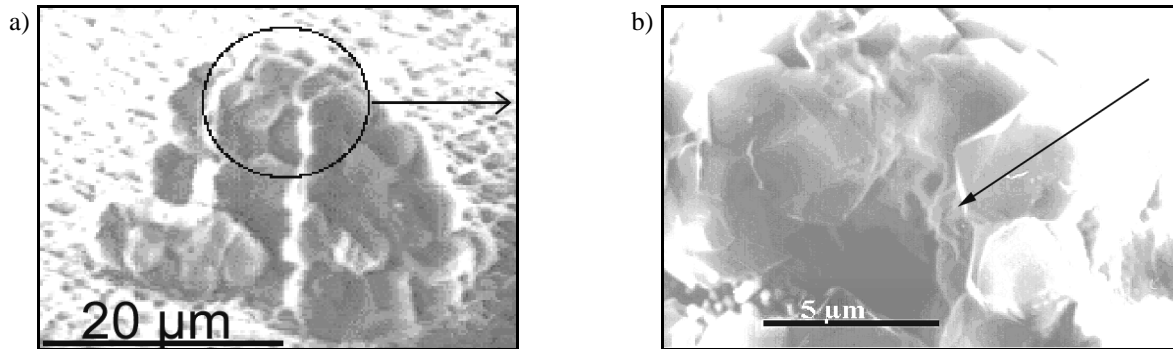


Abb. 4.8 SEM-Aufnahmen einer "verwachsenen" Fehlwachstumsstelle vor (a) $E(5nA) = 48 \text{ V}/\mu\text{m}$ und eine Ausschnittsvergrößerung nach (b) $E(5nA) = 27 \text{ V}/\mu\text{m}$ einer Belastung mit $100 \mu\text{A}$, die zu einer Verstärkung der Emission führte.

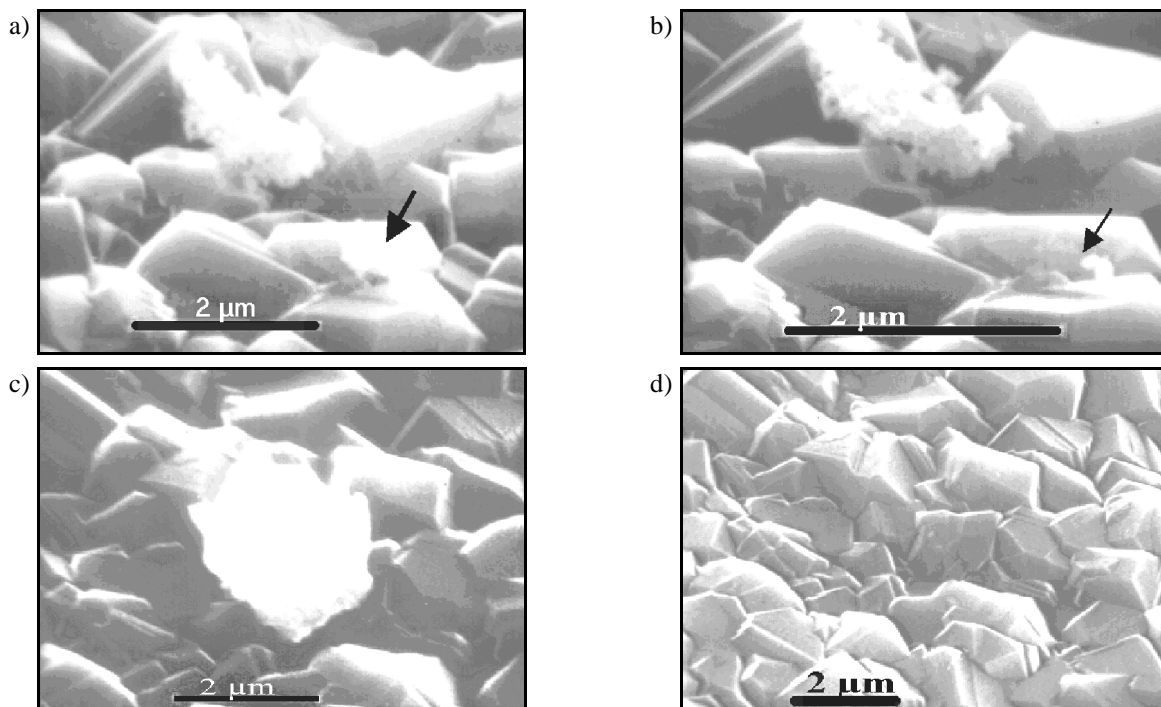


Abb. 4.9 SEM-Aufnahmen zweier Emissionsstellen mit Fe-Partikeln vor (a) $E(5nA) = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ bzw. c) $7,9 \text{ V}/\mu\text{m}$ und nach (b) $E(5nA) = 40 \text{ V}/\mu\text{m}$ bzw. d) $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ einer Belastung mit $20 \mu\text{A}$.

Die Fehlwachstumsstellen lassen sich unterteilen in lose aufliegende (z. B. Abb. 4.7) und fest verwachsene Fehlwachstumsstellen (z. B. Abb. 4.8 a). Die *lose aufliegenden Fehlwachstumsstellen*, sechs davon wurden auf der Probe D2b untersucht, waren die mit Abstand stärksten Emittoren. An vier solchen Stellen, die dahingehend untersucht wurden, befand sich das Emissionsmaximum, wie in Abb. 4.7 a dargestellt, immer seitlich an der Struktur. Diese Art von Emittoren war mechanisch instabil, weshalb es beim Versuch, diese mit hohen Strömen

zu belasten, mehrfach zum Entfernen der Strukturen durch elektrostatische Anziehung kam. Das Entfernen der Fehlwachstumsstruktur führte zu einer Abschwächung der Emission.

Drei genauer untersuchte *fest verwachsene Fehlwachstumsstellen* erwiesen sich als mechanisch stabil. Hohe Ströme zwischen $10\ \mu\text{A}$ und $100\ \mu\text{A}$ führten zu erhöhtem, gleichbleibendem oder verringertem $E(5\ \text{nA})$. Im SEM wurden nach der Strombelastung lokal aufgeschmolzene Bereiche, wie in Abb. 4.8 b (Pfeil) zu sehen, und Bereiche mit verringerter SE-Ausbeute festgestellt.

An zehn Emissionsstellen auf den undotierten HFCVD-Diamantfilmen wurden wenige Mikrometer große oder submikrometergroße *Partikel aus Fremdelementen* gefunden. Bei der EDX wurden 5x Fe, 2x Al und 2x Mo entdeckt. Von der Gestalt her handelte es sich um kompakt geformte Partikel, unter den Fe- und Al-haltigen Teilchen befanden sich allerdings auch flockenartige Partikel. Sechs Partikel wurden mit einem FE-Strom bis zu $50\ \mu\text{A}$ belastet, was bei einem Fe- und einem Al-Partikel lediglich zu einer verringerten SE-Ausbeute im Bereich um das jeweilige Partikel führte, während bei drei Fe und einem Al-Partikel zusätzlich eine Zerstörung, wie in Abb. 4.9 a) und b) dargestellt, oder ein Verschwinden, wie in Abb. 4.9 c) und d) gezeigt, festzustellen war. Die Emission wurde dabei durch Ströme im Bereich zwischen $1\ \mu\text{A}$ und $50\ \mu\text{A}$ schwächer. Zwei Partikel aus Mo bzw. Mo und Fe dagegen veränderten selbst nach $100\ \mu\text{A}$ ihr $E(5\ \text{nA})$ nicht.

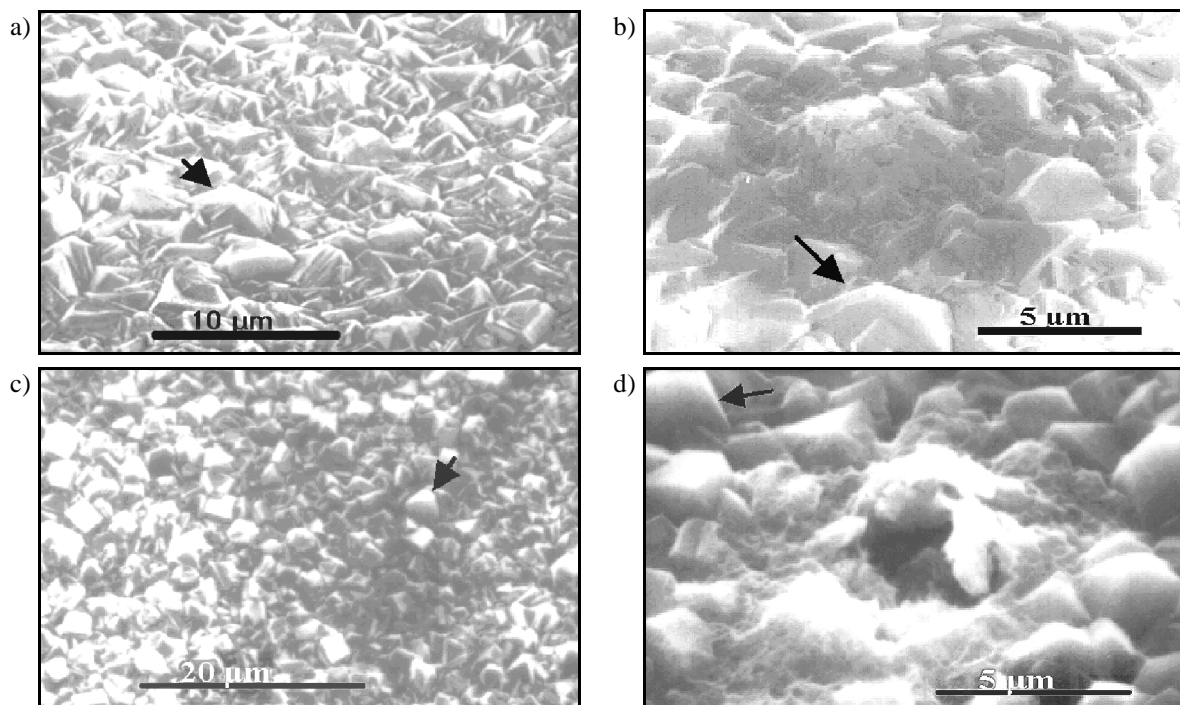


Abb. 4.10 SEM-Aufnahmen zweier Emissionsstellen, die vor (a) $E(5\text{nA}) = 46\ \text{V}/\mu\text{m}$ bzw. c) $18\ \text{V}/\mu\text{m}$ einer Belastung mit $30\ \mu\text{A}$ bzw. $100\ \mu\text{A}$ weder morphologische Auffälligkeiten noch Kontamination an der Oberfläche aufwiesen. Die Hochstrombelastung führte zu einer Veränderung der SE-Ausbeute (b) $E(5\text{nA}) = 77\ \text{V}/\mu\text{m}$ oder zusätzlich zu einem Aufschmelzen des Films (d) $23\ \text{V}/\mu\text{m}$.

An manchen Emissionsstellen waren im SEM weder Partikel noch sonstige morphologische Auffälligkeiten zu sehen. Sowohl auf dotierten als auch auf undotierten HFCVD-Filmen wurden elf dieser sogenannten *Bereiche ohne morphologische Besonderheiten* genauer analysiert. Durch EDX wurde in einem Fall erhöhter Mo-Gehalt und einmal eine Al-Kontamination festgestellt. Acht Stellen wurden mit hohen Strömen von bis zu 100 μA belastet. Dies führte in etwa der Hälfte der Fälle oberhalb von 10 μA zu einem Anstieg von $E(5\text{ nA})$. Der Vergleich der SEM-Aufnahmen vor und nach der Hochstrombelastung zeigte als deren Folge eine lokal verminderte SE-Ausbeute, wie in Abb. 4.10 b gezeigt. An drei Stellen führten die hohen Ströme außerdem zu einer lokalen Beschädigung (Aufschmelzen) des Films (siehe Abb. 4.10 d).

c) Diskussion

Es stellte sich also heraus, daß aufliegende Fehlwachstumsstellen mit $E(5\text{ nA}) \leq 5\text{ V}/\mu\text{m}$ die stärksten Emittoren waren. Diese waren jedoch mechanisch und letztendlich auch bezüglich ihres FE-Verhaltens oberhalb weniger nA instabil. Nach einer Strombelastung blieben Stellen mit deutlich schwächerer EFE zurück. Verwachsene Fehlwachstumsstellen zeigten moderate $E(5\text{ nA})$ (zwischen 20 $\text{V}/\mu\text{m}$ und 50 $\text{V}/\mu\text{m}$) und erwiesen sich als mechanisch stabil. Belastung mit hohem Strom ($\geq 10\text{ }\mu\text{A}$) führte zu verstärkter, gleichbleibender oder abgeschwächter FE.

Partikel wiesen eine starke bis mittlere EFE (5 $\text{V}/\mu\text{m}$ bis 25 $\text{V}/\mu\text{m}$) und eine stark variierende Strombelastbarkeit (1 μA bis $\geq 100\text{ }\mu\text{A}$) auf. Letzteres ist wahrscheinlich mit der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung des Partikels verknüpft. Partikel, die ganz oder teilweise aus Mo bestanden, waren höher belastbar als Partikel aus Fe oder Al.

Stellen ohne morphologische Besonderheiten zeigten eine starke Variation in ihren $E(5\text{ nA})$, die bei 2 $\text{V}/\mu\text{m}$ oder darüber lagen. Bei Belastung mit hohem Strom ist eine Degradation meist erst oberhalb 10 μA zu beobachten.

Was eine *Eignung für Anwendungen* betrifft, sind die Einsatzfeldstärken bei allen Emittersarten, abgesehen von einem Einsatz in FED-Trioden, ausreichend niedrig (siehe auch Tabelle 1.1). Geht man in einer Abschätzung für die Stromdichte von einem Maximalstrom von 10 $\mu\text{A}/\text{Emitter}$ aus, werden für FED's mehr als 10 Emitter/ cm^2 benötigt, für RF-Verstärker und andere Anwendungen (zum Teil deutlich) mehr als 10^6 Emitter/ cm^2 . Aufgrund der starken Streuung in den FE-Parametern müßten bei allen Emittersarten die Emitterdichten für ausreichende Leistungsreserven und Uniformität in der Praxis noch deutlich höher sein. Hier stellt sich die Frage der Herstellbarkeit, also eine bestimmte Art von Emittern kontrolliert und homogen mit einer bestimmten Dichte herzustellen. Wie würde man z. B. Fehlwachstumsstellen in homogener Größenverteilung herstellen und wie würde man bei Größen über 10 μm Trioden bauen, da bei großem Gateabstand trotz niedrigem E_{on} hohe Spannungen nötig sind? Ein weiteres Problem dürfte das Ausrichten der Gateöffnungen zu den Emittern sein. Die

Größe der einzelnen Emitter beschränkt die theoretisch mögliche Emitterdichte, weshalb Fehlwachstumsstellen für die meisten Anwendungen ungeeignet sein dürften. Von der Stabilität her sind lose aufliegende Fehlwachstumsstellen ohnehin für jede Anwendung unbrauchbar. Fehlwachstumsstellen und Bereiche ohne morphologische Besonderheiten nutzen höchstwahrscheinlich die positiven Eigenschaften des Diamants (Inertheit, Härte, Wärmeleitfähigkeit) am besten, weshalb diese in ihrem Langzeitverhalten im Vergleich zu Metallpartikeln vermutlich günstiger sind.

Im großen und ganzen ist die gezielte Herstellung von Kathoden, die auf den hier festgestellten, zufällig und unkontrolliert auftretenden Verunreinigungen basieren, schwierig, wenn nicht unmöglich. Dies zeigte sich auch in einem Experiment, in dem vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse eine auf metallischen Verunreinigungen basierende Kathode durch Abscheiden eines absichtlich mit Nickel kontaminierten MPCVD-Diamantfilmes hergestellt wurde. Die zahlreich auf diesem Film vorhandenen Ni-Partikel zeigten keine EFE. Eine detaillierte Beschreibung dieses Experimentes findet sich in [246].

Im Vergleich zu parasitären Emittern auf Metallen zeigten sich hier völlig andere, im allgemeinen höhere b_{FN} -Werte (siehe Abb. 4.6). Im Mikrospitzenmodell würde b_{geo} von einigen 100 und teilweise bis einige 1000 sehr hohe und scharfe Strukturen erfordern, wie sie an den Emittern nicht zu sehen sind. Unkorrelierte FN-Parameter b_{FN} und S_{FN} (Abb. 4.6) sowie eine stabilere Emission als bei den parasitären Emittern auf Metallkathoden deutet auf eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Adsorbaten hin. Der für die $I(E)$ -Charakteristik verantwortliche (strombegrenzende) Punkt scheint daher nicht an der Oberfläche (Metall-Vakuum- oder Diamant-Vakuum-Grenzschicht) zu liegen. Hier könnte also ein anderer *FE-Mechanismus* als bei parasitären Emittern auf Metallen vorliegen, möglicherweise sind sogar für jede Emitterart (zum Teil) unterschiedliche physikalische Prozesse wirksam.

Bei lose aufliegende Fehlwachstumsstellen – für verwachsene Fehlwachstumsstellen dürfte abgesehen von einer besseren mechanischen Anbindung prinzipiell das gleiche gelten – befand sich, soweit von der Auflösung her beobachtbar, das Emissionsmaximum immer seitlich am Partikel (Abb. 4.7 a). Es war fast immer Switch On feststellbar, was in FE-Scans zu "Regelungsspitzen" seitlich an den Emitterpeaks (z. B. Abb. 4.3, Scan mit 10 V/ μ m, zweiter Emitter von rechts) führte. Zwischen $1/E(5 \text{ nA})$ und der Höhe der aufliegenden Diamantstruktur besteht, wie in Abb. 4.11 gezeigt, ein nahezu linearer Zusammenhang. Wenn man davon ausgeht, daß eine für einen Strom von 5 nA nötige "intrinsische" Feldstärke $E_i(5 \text{ nA})$ im Bereich der Fehlwachstumsstelle durch geometrische Feldüberhöhung der makroskopischen Feldstärke $E(5 \text{ nA})$ um einen Faktor b_{geo} erreicht wird, also $E_i(5 \text{ nA}) = b_{geo} \cdot E(5 \text{ nA})$, wäre dieser Zusammenhang sowohl mit dem "einfachen" Mikrospitzenmodell, Formeln (1.6) und (1.7), als auch mit dem Antennenmodell, Formel (1.10), konsistent, da in diesen Modellen jeweils ein linearer Zusammenhang zwischen b_{geo} und h existiert. Das

Mikrospitzenmodell erfordert jedoch eine gute leitende Verbindung vom Substrat zur Oberfläche und leitende Strukturen mit geringen Krümmungsradien an der Oberfläche (b_{FN} hier von ca. 500 bis 3000), wie sie im SEM nicht beobachtet werden. Die Feldüberhöhung im Antennenmodell ist selbst unter der Annahme, daß die gesamte "Fehlwachstumsstruktur" leitend ist, sehr gering (< 10). Um die beobachteten b_{FN} zu erklären, müßte die Potentialbarriere an der Substrat-Diamant-Grenzschicht (in einer groben Abschätzung als effektives F zu verwenden) extrem klein, ja fast zu vernachlässigen sein, wobei die Feldabschwächung durch das Dielektrikum noch nicht berücksichtigt wurde. Ganz abgesehen davon ergibt sich aus Formel (1.10) mit $d = 3 \mu\text{m}$, $f_1 = 0,5$ und $f_2 = 1$ durch Extrapolation nach $b_{geo} = 1$ ein $E_i(5 \text{ nA}) < 10 \text{ V}/\mu\text{m}$. Die Diamantfilme weisen jedoch bis $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ nur an einzelnen, räumlich isoliert liegenden Stellen FE auf.

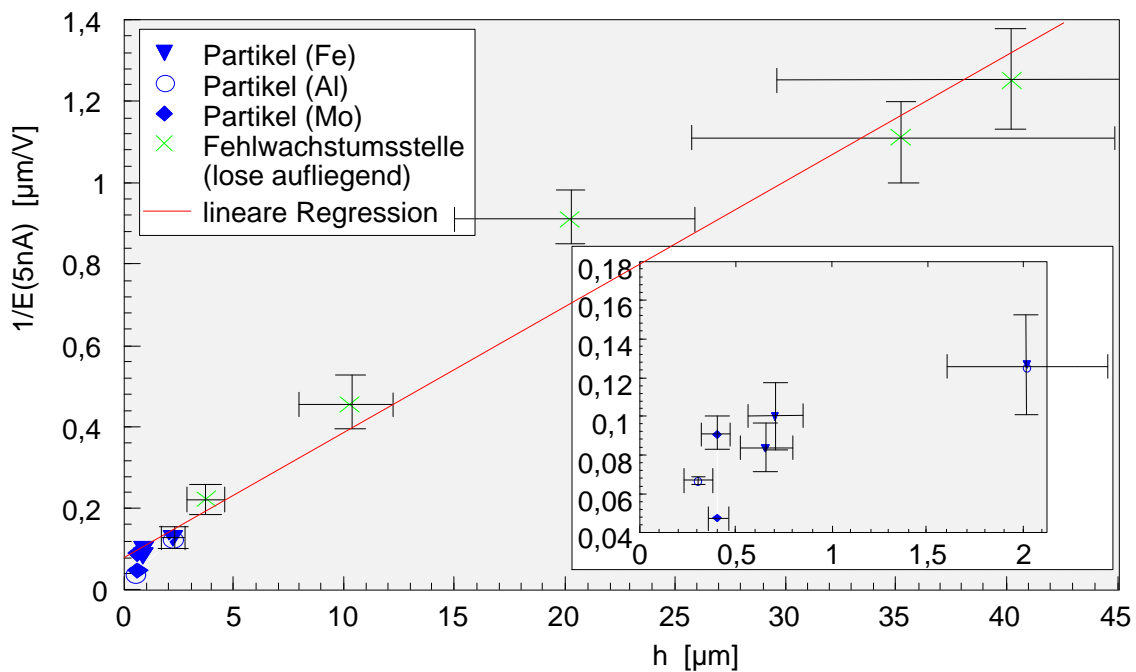


Abb. 4.11 Zusammenhang zwischen $E(5 \text{ nA})$ und der Höhe von lose aufliegenden Fehlwachstumsstellen und metallischen Partikeln.

Auch für Metallpartikel besteht innerhalb des Mikrospitzen- oder Antennenmodells die Schwierigkeit, daß die geometrische Feldüberhöhung für die beobachtete EFE bei weitem nicht ausreicht. Die Feldüberhöhungsfaktoren nach dem Antennenmodell sind hier zu vernachlässigen (< 2). Gegen EFE nach dem Mikrospitzenmodell und für das Antennenmodell spricht die Beobachtung, daß sich die Partikel im SEM zum Teil elektrostatisch aufladen (siehe Abb. 4.9 c).

Über die Eigenschaften von Bereichen mit EFE, jedoch ohne morphologische Besonderheiten läßt sich nur spekulieren. Mögliche Ursachen könnten in der Anwesenheit von Fremdphasen oder Fremdmaterialien liegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Feldüberhöhung nach dem Mikrospitzenmodell hier bei allen Emitterarten als dominierende Ursache für die EFE unwahrscheinlich ist, da die b_{FN} -Werte meist zu groß sind und offensichtlich keine elektrisch leitenden Materialien an der Oberfläche oder keine leitenden Verbindungen zum Substrat existieren. Die EFE scheint außerdem unempfindlich gegenüber Adsorbateffekten zu sein. Eine geometrische Feldüberhöhung, z. B. an der Substrat-Diamant-Grenzschicht, wäre allenfalls als eine Komponente in einem komplizierteren Mechanismus vorstellbar. Der Antenneneffekt ist aufgrund der geringen Feldüberhöhung als Hauptursache für die EFE bei allen Emitterarten ebenfalls auszuschließen. Es müssen deshalb zusätzlich noch besondere elektronische Eigenschaften an den Stellen mit EFE vorliegen oder sich bilden, die auf der restlichen Oberfläche nicht vorhanden sind, z. B. eine Bildung sogenannter Leitungs Kanäle (vergleiche Kapitel 1.1.2 und [141, 142]), induziert durch Fremdphasen, Verunreinigungen (Partikel, Einschlüsse) oder sonstige lokale Defekte. Elektronen könnten so an der Substrat-Diamant-Grenzschicht ins Leitungsband des Diamant tunneln, dort zur Diamantoberfläche wandern und leicht ins Vakuum gelangen.

4.2 "Intrinsische" Feldemissionsmessungen

4.2.1 Die "intrinsische" Feldemission von CVD-Diamant

An den untersuchten CVD-Diamantfilmen hat sich gezeigt, daß eine EFE bei wenigen $V/\mu\text{m}$ – wie in der Literatur vielfach berichtet – zwar vorhanden war, daß diese aber nur auf parasitärer FE beruhte. Sowohl auf den HFCVD- als auch auf den MPCVD-Filmen zeigte ein

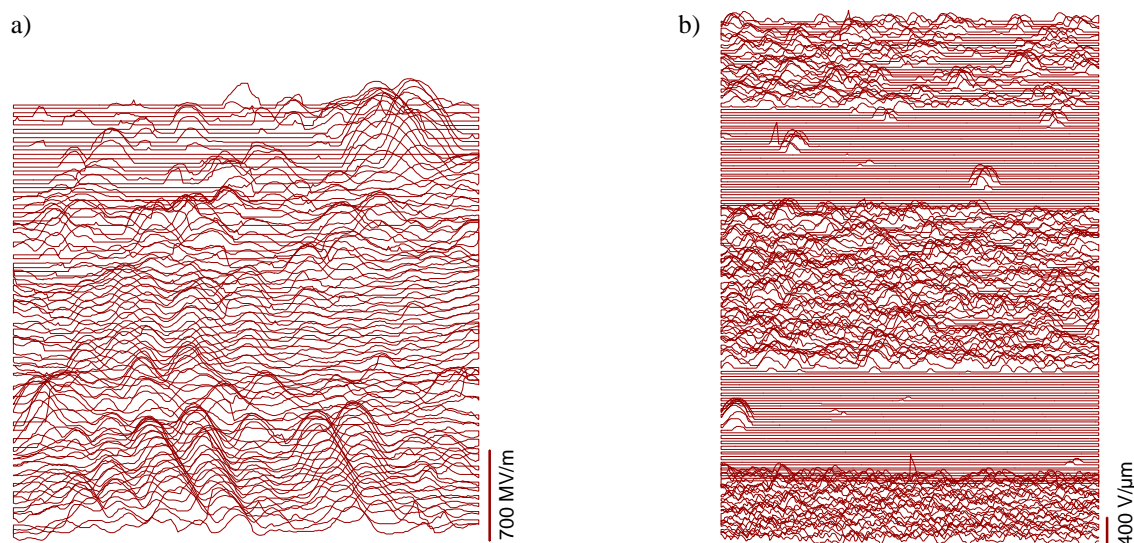


Abb. 4.12 FE-Scans von a) einem 3 μm dicken MPCVD-Diamantfilm bei 700 $V/\mu\text{m}$, einer Scangröße von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, einem Elektrodenabstand von ca. 5 μm und einem Scanlinienabstand von 1 μm , b) einem 1 μm dicken MPCVD-Diamantstreifen bei 400 $V/\mu\text{m}$, einer Scanfläche von $700 \times 1000 \mu\text{m}^2$, ca. 6 μm Elektrodenabstand und einem Scanlinienabstand von 5 μm . In beiden Scans wurde eine Mikroanode verwendet, der Schwellstrom betrug 5 nA.

erheblicher Teil der Oberfläche selbst bei einer elektrischen Feldstärke von $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ noch keine FE. Mißt man jedoch mit kleinen Anoden die Emission defektfreier Stellen, detektiert man bei Feldern von mehreren $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ eine auf einer Mikrometerskala über den ganzen Film verteilte Elektronenemission [246, 249]. In Abb. 4.12 a ist ein FE-Scan über eine $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Fläche eines MPCVD-Diamantfilmes bei ca. $700 \text{ V}/\mu\text{m}$ dargestellt. Man sieht, daß abgesehen von kleineren Flächen im oberen Teil der gesamte mit einer Mikroanode gescannte Bereich bei dieser Feldstärke einen FE-Strom von mindestens 5 nA liefert. Es wird jedoch auch deutlich, daß über die Oberfläche zum Teil erhebliche Schwankungen in der für einen bestimmten Strom notwendigen Feldstärke festzustellen sind.

Von einem weiteren $1 \mu\text{m}$ dicken MPCVD-Diamantfilm wurden nach partiellem Aufbringen von Photolack ca. $220 \mu\text{m}$ breite Streifen des Films weggeätzt. Ein FE-Scan bei $400 \text{ V}/\mu\text{m}$ über die resultierenden ca. $300 \mu\text{m}$ breiten Diamantstreifen ist in Abb. 4.12 b zu sehen. Man sieht, daß fast die gesamte mit Diamant bedeckte Fläche unterhalb dieser Feldstärke einen signifikanten FE-Strom liefert, während das dazwischenliegende Silizium abgesehen von wenigen vereinzelt Stellen erst bei deutlich höheren Feldstärken zu emittieren beginnt.

4.2.2 Variation der Depositionsbedingungen

a) Herstellung der Filme

In einer Kooperation mit der Universität Augsburg wurden 21 Filme unter systematischer Variation der Depositionsparameter abgeschieden und untersucht, um den Einfluß von Herstellungsbedingungen und den daraus resultierenden strukturellen und morphologischen Eigenschaften auf die "intrinsische" FE von Diamantfilmen zu untersuchen [200, 206, 250, 251]. Als Substrat wurden bei der MPCVD [252] polierte, meist p-dotierte (100)-orientierte Siliziumwafer verwendet, in wenigen Fällen auch n-dotiertes (111)-orientiertes Si. Der spezifische Widerstand des Substrates lag unterhalb von $15 \Omega\text{cm}$. Im CVD-Reaktor wurde zuerst eine Wasserstoffplasmabehandlung zur Reinigung des Substrates vorgenommen, die Bekeimung erfolgte daraufhin durch BEN mit einer auf $+250 \text{ V}$ liegenden Elektrode. Die anschließende Deposition fand bei einer Substrattemperatur von $750 \text{ }^\circ\text{C}$, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ oder $940 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Methangehalt von 1%, 3% oder 5% statt. Bei einigen Filmen wurde während der Abscheidung N_2 im Verhältnis 1:1 zum CH_4 zugeführt. Weiterhin wurde bei drei Proben während der Deposition eine Bias-Spannung von $+150 \text{ V}$ angelegt. Die Dicke der untersuchten Filme betrug im allgemeinen $3 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$, vier Filme waren zwischen 42 nm und $2,5 \mu\text{m}$ dick. Bei den in den Abbildungen dieses Kapitel auftauchenden Buchstaben (A, B, C, ..., Z, α) handelt es sich um die Bezeichnung der unterschiedlichen Proben.

b) Analysen

Die Charakterisierung der Proben bezüglich ihrer FE-Eigenschaften erfolgte durch $U(z)$ - und $I(E)$ -Messung an mehreren über die Oberfläche verteilten Stellen unter Verwendung einer leicht abgestumpften Mikroanode im Abstand von wenigen Mikrometern. Der effektive Emissionsbereich lag somit bei durchschnittlich $28 \mu\text{m}^2$. Auf diese Weise konnte durch Kontrolle mit dem SEM sichergestellt werden, daß "optisch" defekt- und kontaminationsfreie Stellen analysiert wurden und somit die "intrinsischen" Eigenschaften der Filme ermittelt werden konnten. Vergleicht man, wie in Abb. 4.13 dargestellt, die für drei Filme über jeweils ca. 20 Stellen gemittelten Einsatzfeldstärken, die mit unterschiedlichen Anoden gemessen wurden, stellt man zum einen fest, daß sich die mit verschiedenen großen Anoden gemessenen mittleren E_{on} der Filme zum Teil deutlich unterscheiden, zum anderen reduzieren sich bei Messung mit größerer Anode die Unterschiede in den E_{on} .

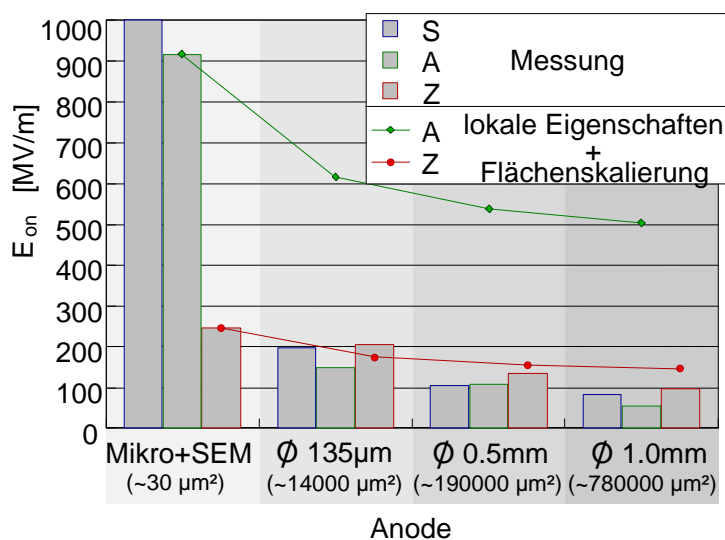


Abb. 4.13 Einsatzfeldstärke von drei unterschiedlichen Proben für verschiedene Anoden. Ebenfalls eingezeichnet ist der Verlauf von E_{on} , der sich unter Annahme einer homogenen Verteilung der lokalen FE-Eigenschaften mit steigender Fläche ergeben würde.

Dieser Effekt beruht hauptsächlich auf der Inhomogenität der FE-Eigenschaften der Filme. Während bei Messungen mit der Mikroanode die Wahrscheinlichkeit sehr gering ist, einzelne stärker emittierende Stellen zu treffen, die z. B. mit einer Flächendichte von 10^4 cm^{-2} verteilt sind, erhöht sich diese Wahrscheinlichkeit bei Messung mit größeren Anoden drastisch. In Abb. 4.13 sind für zwei Filme außerdem noch Kurven eingezeichnet, die sich ergeben, wenn man die mit der Mikroanode bestimmten, lokalen E_{on} mit Hilfe der lokalen FN-Parameter und der FN-Gleichung auf die größeren Flächen der anderen Anoden skaliert. Man sieht also, daß der beobachtete "Anodengrößeneffekt" vor allem bei den Filmen mit hohem E_{on} tatsächlich auf die inhomogene Verteilung der FE-Eigenschaften zurückzuführen ist. Lokale ($\sim \mu\text{m}$) Messung defektfreier Stellen reflektieren daher mehr die "intrinsischen" FE-Eigenschaften der Filme, während bei Messungen mit großflächigen Anoden die Gefahr besteht, die Eigenschaften weniger auf der Oberfläche vorhandener "Ausnahmestellen" zu messen.

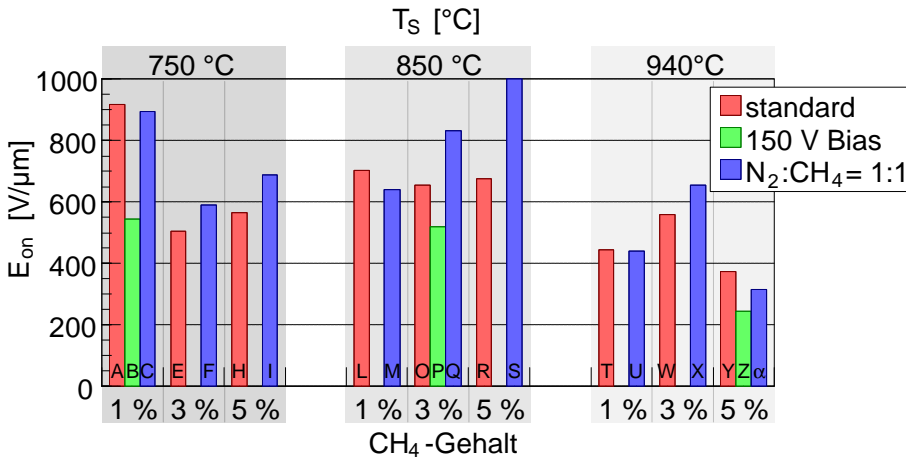


Abb. 4.14 Einsatzfeldstärke von CVD-Diamantfilmen in Abhängigkeit der Depositionsparameter.

Zur Bestimmung einer mittleren Einsatzfeldstärke wurden an jeder Probe ca. 20 $U(z)$ -Messung an verschiedenen Stellen bei 0,5 nA vorgenommen. Die so ermittelten E_{on} sind in Abb. 4.14 für die unterschiedlichen Depositionsparameter dargestellt. Es zeigt sich keine monoton verlaufende Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_S , jedoch weisen die mit der höchsten Temperatur (940 °C) deponierten Filme im allgemeinen das geringste E_{on} auf. Was den Einfluß der Methankonzentration betrifft, läßt sich ebenfalls kein einheitlicher Trend erkennen, tendenziell scheint aber bei den Filmen ohne N_2 -Zugabe ein höherer Methangehalt für niedrige E_{on} günstiger zu sein. Die Zugabe von Stickstoff führte, wie z. B. auch von [253] beobachtet, durchschnittlich zu keiner Verbesserung der Emission. Dagegen war durch Anlegen einer Bias-Spannung während der Deposition immer eine Reduktion der Einsatzfeldstärke zu erzielen. Der Film mit dem niedrigsten E_{on} wurde somit bei $T_S = 940$ °C, einem CH_4 -Gehalt von 5% und bei angelegter Bias-Spannung deponiert.

Eine Analyse des $I(E)$ -Verhaltens wurde nur an einem Teil der Filme durchgeführt. Die durchschnittlichen b_{FN} und S_{FN} wurden je Probe an ca. 10 Stellen bestimmt und gemittelt. Diese Werte, in Abhängigkeit der Depositionsparameter, sind in Abb. 4.15 zu sehen. Mit erhöhter Substrattemperatur läßt sich hier ein Anstieg der b_{FN} -Werte und eine leichte, nicht monotone Abnahme der S_{FN} feststellen. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen bei E_{on} , da ein steigendes b_{FN} bei nicht zu großer Verminderung von S_{FN} zu einer Verringerung der für kleine und mittlere Ströme benötigten Feldstärke führt. Der Methangehalt wirkt sich auf die FN-Parameter hier in keine bestimmte Richtung aus. Die Zugabe von N_2 bewirkte keine eindeutige Änderung in b_{FN} , jedoch zum Teil eine starke Reduktion von S_{FN} . Das Anlegen einer Bias-Spannung während der Deposition hatte eine Erhöhung der Emission für den gesamten "anwendbaren" Feldstärkebereich zur Folge, da sowohl b_{FN} als auch S_{FN} dadurch erhöht wurden.

In einer Serie von vier Proben, die bei 850 °C mit einem CH_4 -Gehalt von 3% hergestellt worden waren, wurde eine mögliche Abhängigkeit der FE von der Filmdicke untersucht. Die Einsatzfeldstärke aller dieser Filme, die zwischen 42 nm und 2,5 μ m dick waren, lag bei

knapp 500 V/ μm , d. h. die Filmdicke hatte im untersuchten Bereich keine Auswirkungen auf die Stärke der Emission.

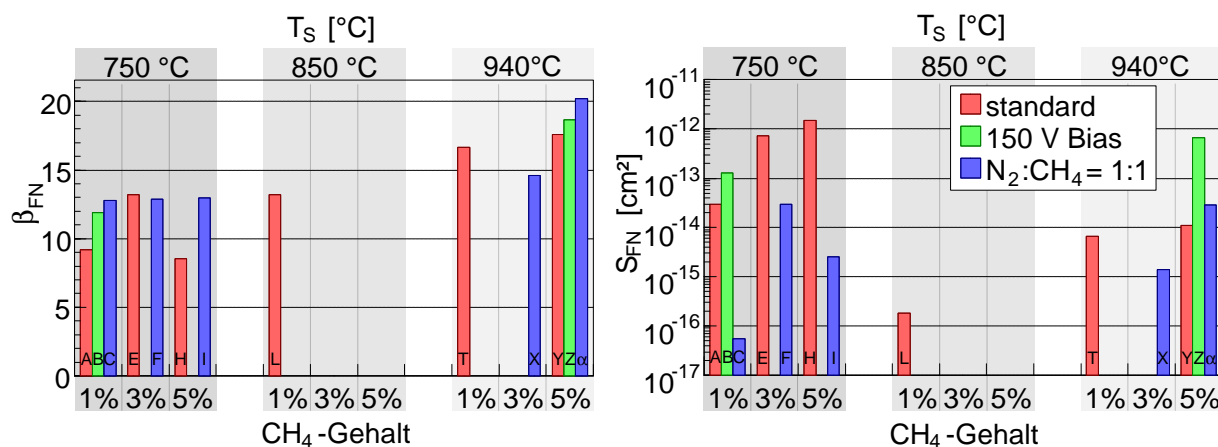


Abb. 4.15 FN-Parameter von CVD-Diamantfilmen in Abhängigkeit der Depositionsparameter.

4.2.3 Nachträgliche Behandlungen

a) Verfahren

Insgesamt 14 MPCVD-Diamantfilme wurden nach der Deposition mit Kohlenstoffionen beschossen. Der Hintergrund dieser Behandlung liegt in der Erzeugung eines n-leitenden Charakters im Diamant als Folge von Strahlenschäden [133]. Im Fall einer n-Leitung mit entsprechender Aktivierungsenergie befänden sich bei Raumtemperatur Elektronen im Leitungsband, die aufgrund der geringen Elektronenaffinität des Diamant nur eine geringe Oberflächenpotentialbarriere zu überwinden hätten. Die *Ionenimplantation* erfolgte mit einer Dosis von 10^{15} cm^{-2} bei einer Ionenenergie von 50 keV, gefolgt von $3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ bei 100 keV, bzw. mit 10^{16} cm^{-2} bei 50 keV und $3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei 100 keV. Eine Computersimulation der Tiefenverteilung der durch die Ionen erzeugten Leerstellen im Diamant, durchgeführt von M. Christ [206], ergab bei Einstrahlung einer Dosis mit 100 keV und einem Drittel der vorhergehenden Dosis mit 50 keV eine vertikale Leerstellendichte von knapp 0,1 Leerstellen pro Ion und pro Ångström bis zu einer Tiefe von 150 nm. Für die hier angewendeten Parameter bei der Implantation entspricht das einer Leerstellenkonzentration von $3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $3 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ in den ersten 150 nm. Der Ionenbeschuss erfolgte meist durch eine W-Maske mit quadratisch im Abstand von ca. 30 μm angeordneten Löchern ($\varnothing \approx 8 \mu\text{m}$).

Ein MPCVD-Film, der bei $T_s = 750 \text{ °C}$ und einem CH_4 -Gehalt von 3% deponiert worden war, wurde mit $10^{17} \text{ Si-Ionen/cm}^2$ beschossen. Eine kinetische Energie der Ionen von 4,4 MeV führte dabei zu Strahlenschäden bis in den Film-Substrat-Bereich.

Eine weitere Maßnahme zur Oberflächenmodifikation war die Belastung mit hohem Strom (*I-Processing*). Dazu wurde auf 31 Filmen, die sich entweder in den Herstellungsparametern

oder in der Nachbehandlung unterschieden, jeweils an ca. 10 Stellen eine $I(E)$ -Kennlinie aufgenommen. Die Messung erfolgte dabei im allgemeinen bis $10 \mu\text{A}$, was aufgrund der verwendeten Mikroanoden einer effektiven Stromdichte von durchschnittlich 36 A/cm^2 entspricht. Auf diese Weise soll zum einen untersucht werden, ob I -Processing ein geeignetes Mittel ist, um das Emissionsverhalten einer Diamantoberfläche zu verbessern, zum anderen sollen die Messungen Daten zur Strombelastbarkeit der Filme liefern. Wichtige Werte sind dabei die Stromdichte j_{proc} , bei der stetige (irreversible) Abweichungen von linearem FN-Verhalten zu beobachten sind, und j_{destr} , bei der starke, sprunghafte Änderungen in der $I(E)$ -Kennlinie stattfinden. j_{proc} gibt einen Anhaltspunkt für das Einsetzen des I -Processing, während bei j_{destr} im allgemeinen eine drastische Veränderung bzw. ein lokale Zerstörung der Oberfläche stattfindet. Durch den apparativ bedingten Maximalstrom von $10 \mu\text{A}$ konnte für j_{destr} meist nur eine untere Grenze ermittelt werden. Da die FE-Eigenschaften im allgemeinen nicht homogen über die Oberfläche verteilt sind, geben die hier durchgeführten lokalen Hochstrommessungen dennoch Aufschluß über das auf einer Mikrometerskala "intrinsische" Potential der Filme hinsichtlich Strombelastbarkeit.

Im Gegensatz zur kurzzeitigen (wenige Sekunden) Hochstrombelastung beim I -Processing wurde eine Stelle auf Probe Z für 141 h mit einem Strom von $10 \mu\text{A}$ belastet (I - t -Processing). Aufgrund der verwendeten, relativ feinen Mikroanode entsprach das einer lokalen Stromdichte von ca. 250 A/cm^2 .

b) Meßergebnisse

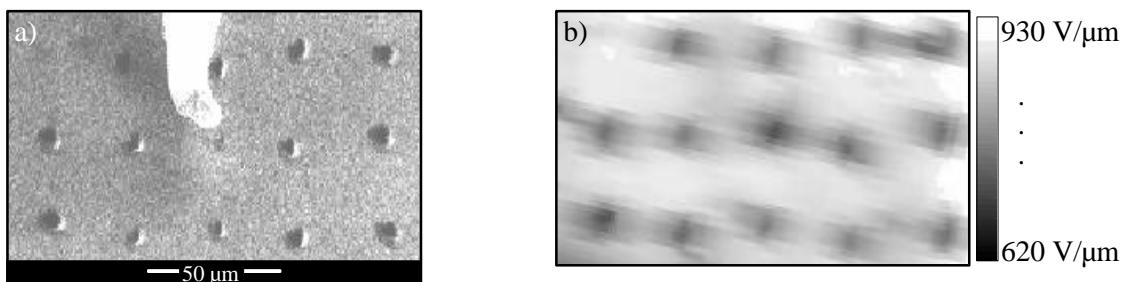


Abb. 4.16 SEM-Aufnahme (a, mit Mikroanode) und FE-Scan bei $I = 0,5 \text{ nA}$ (b) eines Bereiches auf Probe A, der an gitterförmig angeordneten Punkten (dunkle Stellen) mit C-Ionen implantiert wurde.

Wie in der SEM-Aufnahme in Abb. 4.16 a) zu sehen ist, weisen die mit C-Ionen implantierten Bereiche eine verringerte SE-Ausbeute auf, d. h. sie erscheinen im SEM dunkler. Der über die abgebildete Fläche aufgenommene FE-Scan, dargestellt in Abb. 4.16 b), zeigt eine an den implantierten Bereichen verringerte Einsatzfeldstärke. Vergleicht man alle mit C^+ beschossenen Filme mit ihren Referenzproben, ergibt sich durchschnittlich eine Reduktion der Einsatzfeldstärke um 16%. Dies und die durchschnittlichen relativen Änderungen weiterer FE-Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Die Erhöhung beider FN-Parameter durch den Ionenbeschuß bedeutet eine Verstärkung der Emission über

den gesamten Feldstärkebereich. Die Strombelastbarkeit C-implantierter Flächen ist gegenüber deren Referenzwerten etwas reduziert.

Tabelle 4.2 Relative Änderungen der FE-Eigenschaften von MPCVD-Diamantfilmen aufgrund von Ionenimplantation und *I*-Processing.

	$E_{\text{on}}/E_{\text{on,ref.}}$	$b_{\text{FN}}/b_{\text{FN,ref.}}$	$S_{\text{FN}}/S_{\text{FN,ref.}}$	$j_{\text{proc}}/j_{\text{proc,ref.}}$	$j_{\text{destr}}/j_{\text{destr,ref.}}$
C ⁺ -Implantation	0.84	1.35	1.3	0.8	0.6
Si ⁺ -Implantation	0.70	2.40	566	15.1	12.9
<i>I</i> -Processing	0.60	2.50	5700	28.8	4.6

Der Beschuß eines Films mit hochenergetischen Si-Ionen führte, wie in Tabelle 4.2 zu sehen, ebenfalls zu einer signifikanten Verstärkung der Emission. Im Gegensatz zu den mit Kohlenstoffionen niedriger Energie beschossenen Proben kam es hier zu einer Verbesserung der Strombelastbarkeit. Die relativen Änderungen der Parameter dieser Probe lagen allerdings innerhalb des Wertebereiches, der von C⁺-implantierten Proben erzielt worden war.

Im Durchschnitt veränderte *I*-Processing E_{on} , b_{FN} und S_{FN} am stärksten (siehe Tabelle 4.2). Die Einsatzfeldstärken wurden dabei im Mittel um 40% reduziert, die FN-Parameter deutlich erhöht. Die Hochstrombelastungen wirkten sich außerdem auch positiv auf das FN-Verhalten und die Stromtragfähigkeit aus. In wenigen Fällen führte das *I*-Processing zu Entladungen und damit verbunden, wie durch SEM-Analyse und AES ermittelt, zu einer lokalen Zerstörung des Diamantfilmes. In den meisten Fällen konnten abgesehen von gelegentlicher lokaler Verringerung der SE-Ausbeute keine erkennbaren morphologischen Veränderungen festgestellt werden.

Tabelle 4.3 Mittlere FE-Eigenschaften der MPCVD-Filme, mit und ohne C⁺- bzw. Si⁺-Implantation, vor und nach *I*-Processing bzw. (ein Emittor) *I*-*t*-Processing. $E_{\text{on,min}}$ ist der durchschnittliche Wert für die Probe mit der niedrigsten Einsatzfeldstärke.

	E_{on}	$E_{\text{on,min}}$	b_{FN}	S_{FN}	j_{proc}	j_{destr}
	[V/ μm]	[V/ μm]		[cm^2]	[A/ cm^2]	[A/ cm^2]
• nach Deposition	593	245	12,3	$7,9 \cdot 10^{-14}$	0,05	$\geq 11,1$
• nach C ⁺ -Implantation	539	316	16,3	$3,0 \cdot 10^{-14}$	0,05	$\geq 12,7$
• nach Si ⁺ -Implantation	471	471	11,9	$3,0 \cdot 10^{-10}$	0,77	$\geq 15,4$
nach <i>I</i> -Processing:						
• "nach Deposition"	271	147	32,8	$2,1 \cdot 10^{-10}$	1,9	$\geq 75,9$
• nach C ⁺ -Implantation	378	223	30,9	$1,3 \cdot 10^{-11}$	1,0	$\geq 31,9$
• nach Si ⁺ -Implantation	217	217	49,6	$8,7 \cdot 10^{-7}$	2,0	≥ 109
Probe Z, #343:						
• vor <i>I</i> - <i>t</i> -Processing	167	167	22,3	$3,7 \cdot 10^{-13}$	2,4	> 259
• nach <i>I</i> - <i>t</i> -Processing	167	167	17,6	$6,9 \cdot 10^{-11}$	244	> 244

Die gemittelten, absoluten Emissionsparameter nach unterschiedlicher Nachbehandlung sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt. Die Implantation sowohl von C- als auch von Si-Ionen führte zwar im Mittel zu einer Verstärkung der FE, die von den Absolutwerten her niedrigsten Einsatzfeldstärken vor und nach *I*-Processing wurden jedoch mit Filmen erzielt (siehe Tabelle 4.3, $E_{\text{on,min}}$), die nicht mit Ionen beschossen worden waren.

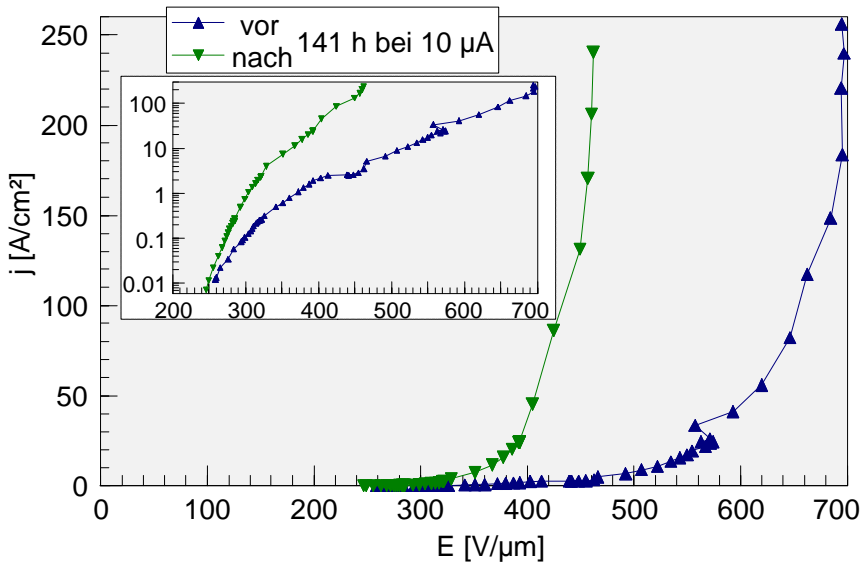


Abb. 4.17 $j(E)$ -Charakteristik eines $4 \mu\text{m}^2$ großen Emissionsbereiches (#343) auf Probe Z vor und nach einer Strombelastung von $10 \mu\text{A}$ für die Dauer von 141 h.

Als erste Messung zum Langzeitverhalten wurde eine kleine Fläche (ca. $4 \mu\text{m}^2$) auf dem Film mit der niedrigsten Einsatzfeldstärke (Probe Z) für eine Dauer von 141 h mit einem Strom von $10 \mu\text{A}$ belastet. Dies entspricht einer durchschnittlichen, lokalen Emissionsstromdichte von 250 A/cm^2 . Wie im Diagramm von Abb. 4.17 zu sehen ist, führte das I - t -Processing zu keiner Veränderung der Einsatzfeldstärke, aber zu einer Verstärkung der Emission im mittleren und oberen Strombereich. Der modifizierte $I(E)$ -Verlauf spiegelt sich an den in Tabelle 4.3 angegebenen FE-Parametern wider. Der Fluß des hohen Stromes führte bei dieser Emissionsstelle wie schon bei den anderen Proben zu einer Stabilisierung der Emission.

Die benötigten elektrischen Feldstärken dieser Filme erweisen sich für den Einsatz in Anwendungen wie FED's noch als zu hoch (vergleiche Tabelle 1.1), für die meisten anderen Anwendungen sind Feldstärken von einigen $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ kein limitierender Faktor. Will man nicht auf zusätzliche Maßnahmen wie resistive Schichten oder (lokale) aktive Regelung zurückgreifen, müssen in Bezug auf die Uniformität für nahezu alle Anwendungen noch deutliche Fortschritte erzielt werden. Eine hohe Uniformität ist außerdem nötig, um die lokal gemessenen Stromdichten auch integral zu erreichen. Für Anwendungen mit hohen Leistungsanforderungen reichen die durchschnittlich unter stabilen Bedingungen erzielten Stromdichten ($< 1 \text{ A/cm}^2$ bzw. $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ nach I -Processing) noch nicht aus, allerdings kommt man nach konsequenter Anwendung von Konditionierungsverfahren diesen Anforderungen ($\geq 10 \text{ A/cm}^2$) schon sehr nahe.

4.2.4 Analyse der strukturellen und morphologischen Eigenschaften

In Abb. 4.18 sind die Ramanspektren für sechs exemplarisch ausgewählte Diamantfilme dargestellt. Die Spektren sind nach abnehmender Einsatzfeldstärke der zugehörigen Filme angeordnet. Insgesamt weisen alle Proben einen erheblichen Anteil an Fremdphasen auf. Man erkennt bei den Proben S, K und E einen deutlichen Peak bei 1147 cm^{-1} für nanokristallinen Diamant, der bei den Proben T und Z kaum noch vorhanden ist. Das Spektrum von Probe W

bildet hinsichtlich der Reihenfolge, in der die Proben angeordnet sind, eine Ausnahme. Einen ausgeprägten Diamantpeak bei 1332 cm^{-1} besitzen lediglich die Proben mit mittlerem E_{on} (ca. $500\text{ V}/\mu\text{m}$). Dies spiegelt sich auch in den Beobachtungen bei der SEM-Analyse wider. Die Proben S, K und W weisen keine oder kaum erkennbare Kristallinität auf, während bei den Filmen E und T Diamantkristallite deutlich zu sehen sind (Abb. 4.19). Der Film von Probe Z besteht dagegen aus scharfkantigen "Klumpen", die laut ramanspektroskopischer Untersuchungen einen signifikanten Anteil ungeordneter sp^2 -gebundener (1365 cm^{-1}) und graphitischer Phasen (1560 cm^{-1}) besitzen. Auch die Filme mit höheren E_{on} weisen diese Fremdphasen, vor allem einen ausgeprägten Graphitpeak, auf. Bei diesen zuletzt genannten Filmen zeichnet sich auch zunehmend der Diamantprecursor bei 1475 cm^{-1} ab.

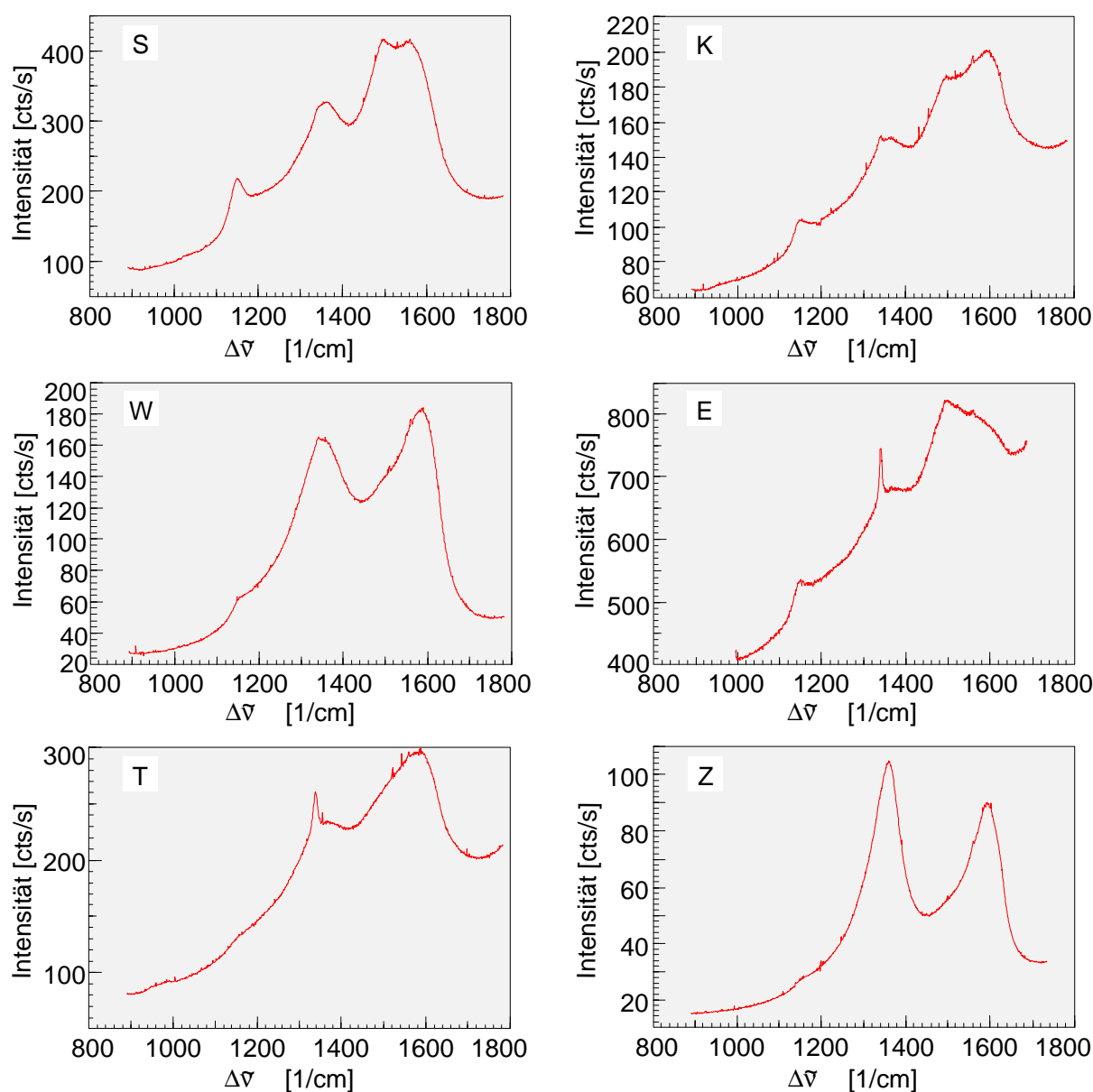
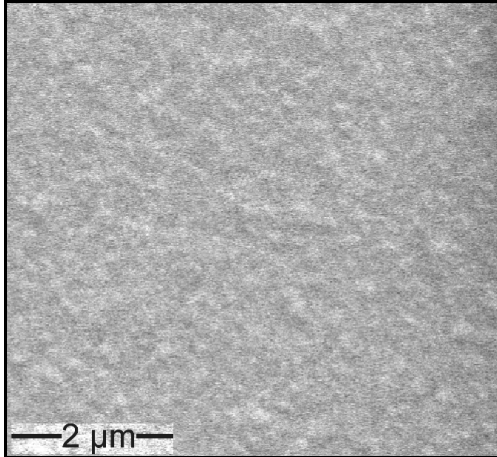


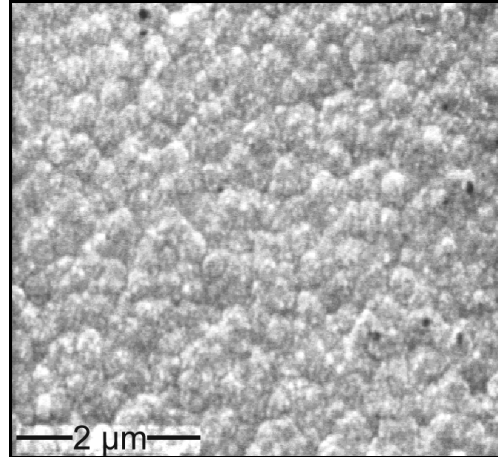
Abb. 4.18 Ramanspektren verschiedener MPCVD-Diamantfilme, geordnet nach abnehmender Einsatzfeldstärke (Probe S: $E_{\text{on}} = 1000\text{ V}/\mu\text{m}$, K: $E_{\text{on}} = 622\text{ V}/\mu\text{m}$, W: $E_{\text{on}} = 560\text{ V}/\mu\text{m}$, E: $E_{\text{on}} = 504\text{ V}/\mu\text{m}$, T: $E_{\text{on}} = 444\text{ V}/\mu\text{m}$, Z: $E_{\text{on}} = 245\text{ V}/\mu\text{m}$).

Aus der Serie von SEM-Aufnahmen in Abb. 4.19 wird deutlich, daß die Variation der Einsatzfeldstärke von Film zu Film mit einer Änderung der Morphologie einhergeht. Während die Oberfläche der Probe S eine glatte, "weiche" Morphologie besitzt, treten mit sinkendem E_{on} zunehmend scharfkantigere Geometrien auf, wie die für polykristallinen Diamant typischen Kristallite bei "mittleren" E_{on} (z. B. Probe E) und die mit feinen, scharfkantigen

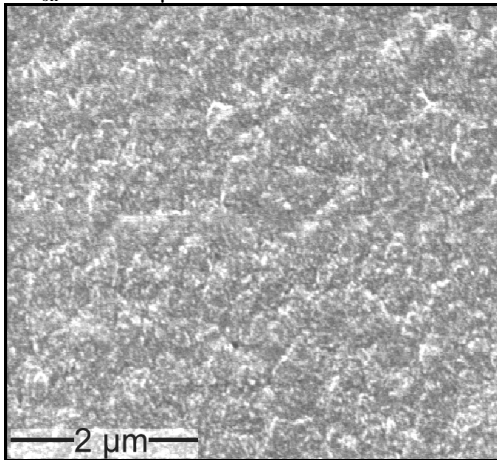
S: $E_{\text{on}} = 1000 \text{ V}/\mu\text{m}$



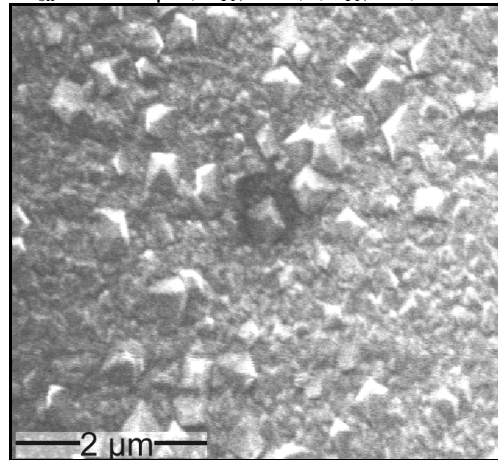
K: $E_{\text{on}} = 622 \text{ V}/\mu\text{m}$, $b_{\text{FN}} = 11,6$, $S_{\text{FN}} = 4,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$



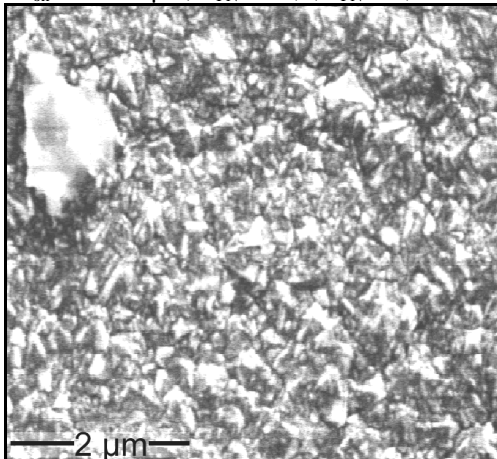
W: $E_{\text{on}} = 560 \text{ V}/\mu\text{m}$



E: $E_{\text{on}} = 504 \text{ V}/\mu\text{m}$, $b_{\text{FN}} = 13,2$, $S_{\text{FN}} = 7,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$



T: $E_{\text{on}} = 444 \text{ V}/\mu\text{m}$, $b_{\text{FN}} = 16,6$, $S_{\text{FN}} = 6,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$



Z: $E_{\text{on}} = 245 \text{ V}/\mu\text{m}$, $b_{\text{FN}} = 18,6$, $S_{\text{FN}} = 6,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$

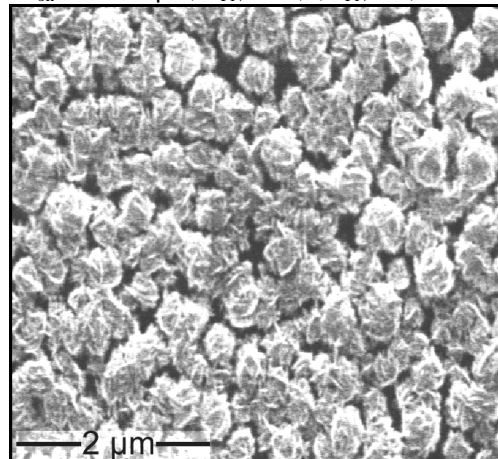


Abb. 4.19 SEM-Analyse der Diamantfilme in Abb. 4.18.

Unterstrukturen besetzten Klumpen bei "niedrigen" E_{on} (z. B. Probe Z). Zwischen β_{FN} und der Morphologie wurde ebenfalls eine Korrelation festgestellt. Dies spricht für einen Emissionsmechanismus nach dem Mikrospitzenmodell und erklärt auch die fehlende Abhängigkeit der FE von der Filmdicke.

Prinzipiell ist Diamant ein Isolator oder Halbleiter: Für eine EFE nach dem Mikrospitzenmodell sollten die Strukturen aber eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen. Isolierendes Material mit rauher Morphologie würde im Bereich seiner Oberfläche aufgrund der dielektrischen Eigenschaften ($\epsilon > 1$) ebenfalls eine Feldüberhöhung aufweisen, wenn auch eine deutlich schwächere als leitendes Material, jedoch sind bei einem Isolator keine frei beweglichen Elektronen vorhanden, die einen stetigen FE-Strom erzeugen könnten. Betrachtet man die Ramanspektren der hier untersuchten MPCVD-Filme, kann man aber aufgrund der beträchtlichen Fremdphasenanteile von einer gewissen Leitfähigkeit ausgehen.

Führt man bei diesen Diamantfilmen $U(z)$ -Messungen mit Annäherung der Anode bis zum mechanischen Kontakt mit der Filmoberfläche durch, ergibt sich die in Abb. 4.20 dargestellte Situation. Die für einen festen Strom notwendige Spannung verläuft linear zum Abstand von der Filmoberfläche. Eine weitere Annäherung nach dem Aufsetzen der Anode hat eine Deformation der Anode zur Folge. Die geringste an der Spannungsversorgung einstellbare Spannung ($\sim V$) führt bei aufgesetzter Anode sofort zu einem signifikanten, "kurzschlußartigen" Stromanstieg ($> nA$). Somit läßt sich eine Obergrenze von $1 k\Omega m$ für den spezifischen Widerstand der Filme abschätzen, der tatsächliche Wert dürfte aber deutlich darunter liegen, d. h. die Filme sind leitend oder halbleitend.

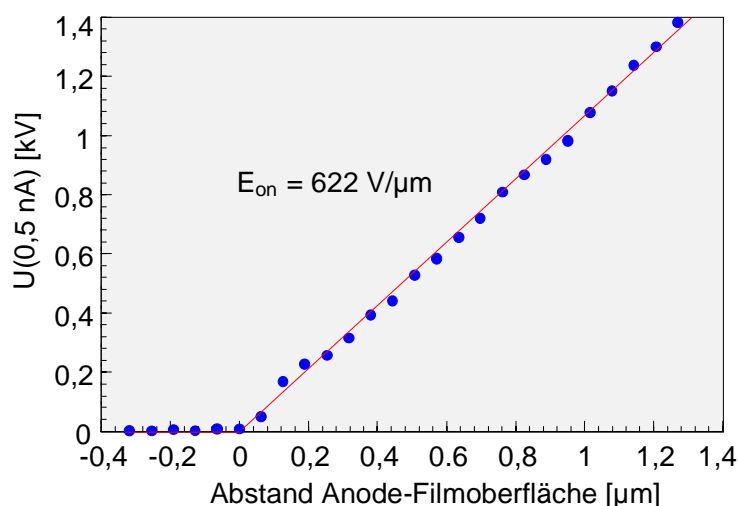


Abb. 4.20 $U(z)$ -Messung an Probe K. Negativer Abstand bedeutete in der Messung eine Deformation der Anode.

Vor der Kontaktierung der Anode mit der Filmoberfläche weist deren Emission FN-artiges $I(E)$ -Verhalten auf, was auf ein Tunneln der Elektronen durch eine Potentialbarriere schließen läßt. Für einen Emissionsstrom von $0,5 \text{ nA}$ war im gezeigten Beispiel (Abb. 4.20) ein von außen angelegtes elektrisches Feld von $622 \text{ V}/\mu\text{m}$ erforderlich. Aus der Linearität der Spannung zum Abstand Anode – Filmoberfläche kann nun gefolgert werden, daß sich die

stromlimitierende Komponente, in diesem Fall also die emissionsbestimmende Potentialbarriere, an der Oberfläche des Diamantfilmes befindet. Läge die Barriere z. B. $4 \mu\text{m}$ hinter der Oberfläche eines Dielektrikums ($\epsilon = 5,7$ für Diamant), würde man bei Berührung zwischen Anode und Filmoberfläche nach wie vor FN-artiges $I(E)$ -Verhalten feststellen und es wäre – grob abgeschätzt – für einen Emissionsstrom von $0,5 \text{ nA}$ eine Spannung von 500 V bis 700 V erforderlich.

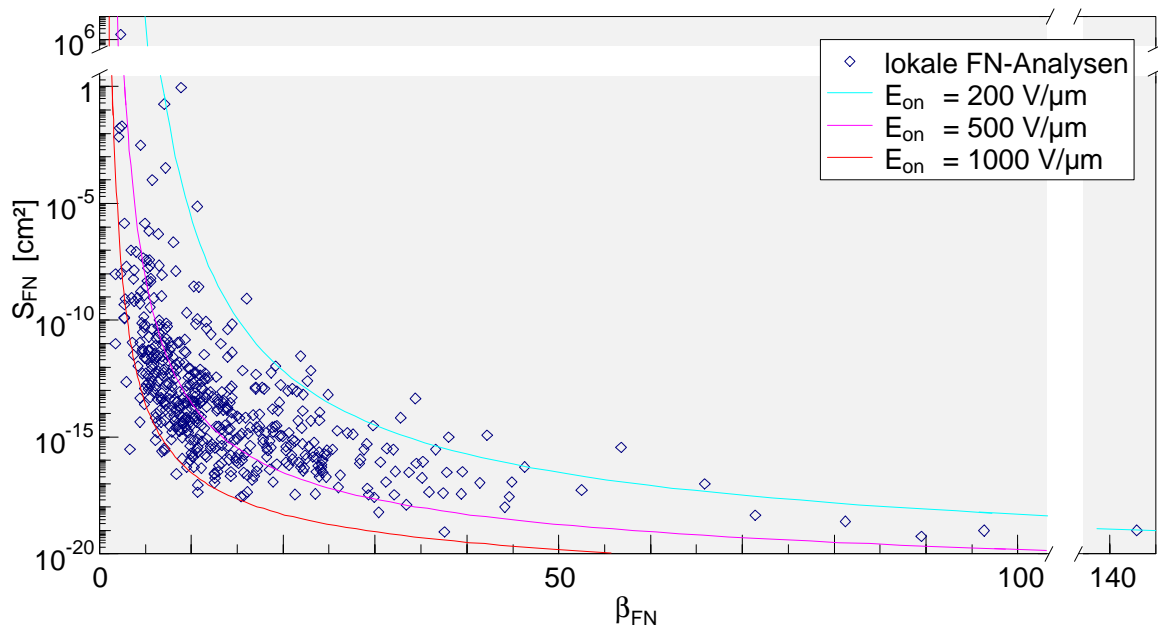


Abb. 4.21 Zusammenhang zwischen den FN-Parametern β_{FN} und S_{FN} , die durch Messung der "intrinsischen" FE von 497 Stellen auf MPCVD-Diamantfilmen ermittelt wurden.

Eine weiterer Anhaltspunkt, der für einen von der Oberflächenpotentialbarriere bestimmten Emissionsmechanismus spricht, ergibt sich aus der Beziehung zwischen den FN-Parametern β_{FN} und S_{FN} der einzelnen Emissionsstellen aller Filme, dargestellt in Abb. 4.21. Wie schon bei den parasitären und den "intrinsischen" Emittlern auf Metallkathoden (siehe Kapitel 3.2.3 und 3.2.4) zeigt sich hier, abgesehen von einer gewissen Streuung, eine Korrelation zwischen S_{FN} und β_{FN} . Die Berechnungen in Kapitel 3.2.3 haben gezeigt, daß ein derartiges Verhalten mit Hilfe der Theorie des resonanten Tunnelns durch den Einfluß von Adsorbaten erklärt werden kann. Wäre die emissionsbestimmende Potentialbarriere nicht an der Oberfläche, würden Adsorbate das FE-Verhalten kaum oder gar nicht beeinflussen. Für einen Emissionsprozeß, der sensitiv auf lose gebundene Adsorbate reagiert, spricht außerdem ein teilweise fluktuierendes Emissionsverhalten, vergleichbar zu den Emittlern auf Metallkathoden und im Gegensatz zu den parasitären Emittlern auf Diamant.

4.2.5 Diskussion zum Emissionsmechanismus

Die Herstellungsbedingungen beeinflussen also sowohl die Struktur (Fremdphasenanteile) als auch die Morphologie (Oberflächenrauigkeit) der MPCVD-Diamantfilme. Zum Teil sind

deren Struktur und Morphologie miteinander verknüpft, da einzelne Phasen eine charakteristische Morphologie besitzen können. Die mit der höchsten (940 °C) Substrattemperatur, dem höchsten (5%) Methangehalt und unter Bias-Spannung (150 V) hergestellten Filme wiesen die höchste Rauigkeit auf und emittierten daher am stärksten. Ein Zusammenhang zwischen dem FE-Verhalten und der Morphologie wurde auch von H. Ji und Mitarbeitern beobachtet [254].

Unterschiedliche strukturelle Gegebenheiten führen außerdem zu unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften [119, 255]. Es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, daß dieser Effekt noch von einer Variation der elektronischen Eigenschaften überlagert wird. Eine dahingehende Vermutung wird z. B. von A. Wisitsora-at und Mitarbeitern geäußert, die in pyramidenförmigen Diamantstrukturen mit steigendem sp^2 -Gehalt eine verstärkte Emission feststellten [256]. FE-Messungen von N. A. Fox und Mitarbeitern an Diamantfilmen unterschiedlicher Qualität führten zu ähnlichen Ergebnissen [257].

Es hatte sich gezeigt, daß die Emission durch den Beschuß der Oberfläche mit C- oder Si-Ionen bzw. durch den Fluß eines hohen FE-Stromes durchschnittlich verstärkt wurde. Bei den hier verwendeten Ionendosen ist eine signifikante Veränderung der Geometrie nicht zu erwarten. Trotz der höheren kinetischen Energie und der unterschiedlichen Projektilatome liegt der Sputtering Yield im Vergleich zu den Experimenten in Kapitel 3.1.3 etwa in der gleichen Größenordnung (siehe dazu auch [200]). Eine Veränderung der Geometrie durch den Ionenbeschuß, wie beispielsweise von M. Park und Mitarbeitern an mit Ar-Ionen geätzten Diamantfilmen vermutet [258], kann also nicht die Ursache für die veränderte FE sein. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Verstärkung der Emission auf einer Veränderung der elektronischen Eigenschaften des Filmes bzw. der Filmoberfläche beruht. Hierfür spricht auch die sowohl nach Ionenbeschuß als auch nach *I*-Processing beobachtete verringerte SE-Ausbeute. Ionenimplantation oder die bei hohem Stromfluß und dem damit verbundenen Ionenbombardement deponierte Energie können Änderungen in den Fremdphasenteilen begünstigen [258] oder zu erhöhten Defektdichten führen. So könnte eine verbesserte Leitfähigkeit sowohl die Feldüberhöhung aufgrund einer stärkeren Abschirmung des elektrischen Feldes als auch das "Angebot" an Elektronen durch verbesserten Ladungstransport erhöhen. Ferner besteht auch die Möglichkeit einer Variation der Barrierenhöhe bei unterschiedlichem Fremdphasengehalt [119, 255, 256].

Die mittlere Einsatzfeldstärke aller MPCVD-Diamantfilme einschließlich der mit Ionen beschossenen Proben lag bei 539 V/ μm , das mittlere b_{FN} betrug 14,4 und die logarithmische Mittelung von S_{FN} ergab $4,6 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Aufgrund der Korrelation zur Morphologie muß das elektrische Feld lokal auch tatsächlich überhöht sein, weshalb die intrinsischen Einsatzfeldstärken im Bereich einiger 1000 V/ μm liegen dürften. Das bedeutet, daß die Emission aus Zuständen kommt, die sich ca. 4 eV bis 5 eV unterhalb des Vakuumniveaus befinden. Dies

könnte z. B. das Valenzband des Diamant sein, aber auch das Leitungsband metallischer Fremdphasen.

4.3 Diamantbeschichtete Mikrostrukturen

Es hatte sich bisher gezeigt, daß die Emission von flachen CVD-Diamantfilmen reproduzierbar und mit ausreichender Stromstärke erst bei elektrischen Feldstärken von einigen $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ stattfindet. Um dennoch die positiven Eigenschaften von Diamant zu nutzen, wurden – neben der Weiterentwicklung von flachen Diamantfilmen – in Kooperation mit dem *fnt* (Universität Wuppertal, Fachbereich Elektrotechnik) feldüberhöhende Mikrostrukturen aus Silizium mit Diamant beschichtet und, wie im folgenden beschrieben, hinsichtlich struktureller, morphologischer und FE-Eigenschaften charakterisiert [246, 249, 259]. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der physikalischen Mechanismen und einer Eignung der Strukturen für Anwendungen diskutiert.

4.3.1 Herstellung und Behandlung

Als Ausgangsmaterial bei der Herstellung wurde ein (100)-orientierter, p-leitender Si-Wafer mit einem spezifischen Widerstand von ca. $10 \text{ m}\Omega\text{cm}$ verwendet. Auf diesem wurde, wie in Abb. 4.22 a) schematisch dargestellt, durch BEN bei 200 V eine Nukleationsschicht von 30 nm bis 50 nm Dicke aufgebracht und anschließend photolithographisch (Dicke des Photo-lacks $1,25 \mu\text{m}$) unter Verwendung einer Cr-Maske strukturiert (siehe Abb. 4.22 b). Nach dem ersten Ätzvorgang mit einem Ar-Ionenstrahl (Abb. 4.22 c, 1 keV, $0,05 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 22° , 30 min) befanden sich auf dem Wafer Kegelstümpfe aus Si, wie in der SEM-Aufnahme von Abb. 4.23 a) abgebildet, die noch mit der Nukleationsschicht bedeckt waren. Bei der folgenden MPCVD [248] (Abb. 4.22 d, $T_S = 750^\circ\text{C}$, 0,9% CH_4) fand die Abscheidung deshalb nur selektiv auf den Kegelstümpfen statt. Da der Sputtering Yield von Silizium höher ist als der von Diamant, fungierten die resultierenden, ca. $0,6 \mu\text{m}$ bis $0,9 \mu\text{m}$ dicken "Diamantklumpen" (siehe z. B. Abb. 4.23 b) bei einem zweiten Ätzschritt (Abb. 4.22 e) als Maske.

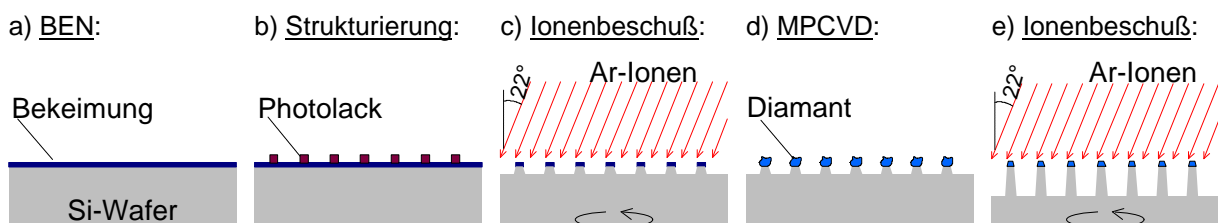


Abb. 4.22 Herstellung der diamantbeschichteten Siliziumdots durch Strukturierung der Bekeimungsschicht.

Bei den so entstandenen Mikrostrukturen handelte es sich um Arrays leicht konisch geformter Si-"Dots", die mit einer "Diamanthaube" bedeckt waren. Auf einem Si-Wafer befanden sich mehrere Arrays der Größe $1,530 \times 0,750 \text{ mm}^2$, bestehend aus Sub-Arrays

($\leq 742 \times 335 \mu\text{m}^2$) mit jeweils unterschiedlichen Dotdurchmessern (Löcher in der Cr-Maske: $\varnothing = 0,5 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$). Die SEM-Aufnahme in Abb. 4.23 c) zeigt ein solches Array. Innerhalb der Sub-Arrays waren die Dots mit $\varnothing \geq 1,5 \mu\text{m}$ in einem quadratischen, flächenzentrierten Gitter mit einer Seitenlänge von nominell $28,2 \mu\text{m}$ angeordnet, woraus sich eine Dichte von $2,5 \cdot 10^5$ Dots/cm² ergibt. Die Arrays mit $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - und $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots enthalten nominell 624 Dots pro Sub-Array.

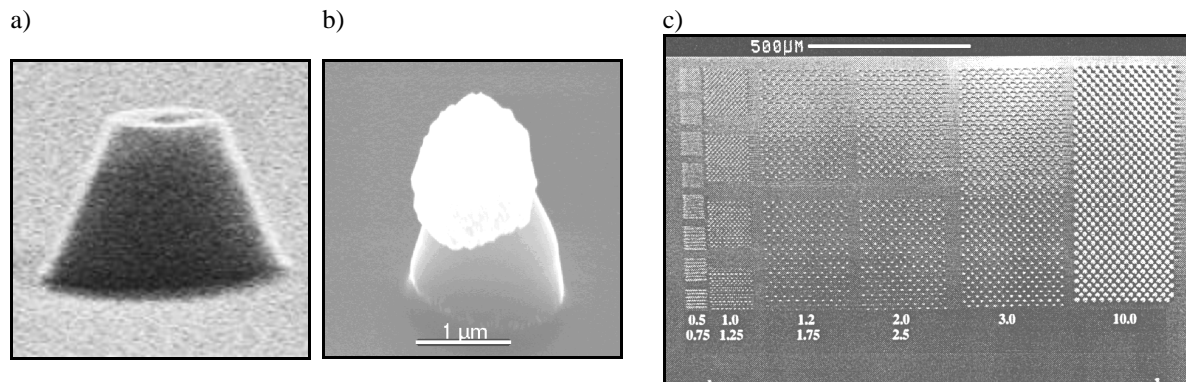


Abb. 4.23 SEM-Aufnahmen: a) Si-Sockel nach erstem Ionenbeschuss, b) nach anschließender MPCVD, c) Array, bestehend aus Sub-Arrays mit jeweils unterschiedlichen Dotdurchmessern.

Durch den beschriebenen Herstellungsprozeß führt ein fester Parametersatz nicht zur optimalen Ausbildung aller Dotgrößen. Bei der hier untersuchten Probe waren vor allem die Dots mit größeren Durchmessern ($> 2,5 \mu\text{m}$) in ausreichender Zahl und Qualität vorhanden.

In ersten FE-Scans an einem Teil des untersuchten Wafers traten sehr viele Überschläge auf. Um die Bereiche, die durch Entladungen zerstört worden waren, entstanden Regionen mit stärkerer und stabilerer FE. Weiterhin beobachtete man mit mehrfach durchgeführten FE-Scans eine zunehmende Verstärkung der Emission. Da bei Entladungsvorgängen bekanntlich Ionisation von Restgas und desorbierten Atomen und Molekülen stattfindet, so daß ein Plasma entsteht und die Probe von beschleunigten Ionen getroffen wird, wurde die Probe als nachträglicher Behandlungsschritt in Wasserstoffatmosphäre für 120 min bei $650 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt und anschließend zwei Minuten mit Wasserstoffplasma behandelt.

4.3.2 Lokale und integrale Feldemissionsmessungen

a) FE-Scans

Zur Untersuchung der Uniformität und der Feldstärke, bei der die verschiedenen diamantbeschichteten Strukturen einen signifikanten Emissionsstrom liefern, wurden mit einer Mikroanode an den Sub-Arrays der Dots mit $\varnothing 10 \mu\text{m}$ und $\varnothing 3 \mu\text{m}$ FE-Scans bis $250 \text{ V}/\mu\text{m}$ durchgeführt. Die Scans von Abb. 4.24 zeigen am Beispiel der $\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots, wie die Zahl der emittierenden Strukturen mit steigender elektrischer Feldstärke zunimmt. In Abb. 4.25 a) und b) ist ein Scan über ein Sub-Array von $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots bei einem Feld von $250 \text{ V}/\mu\text{m}$ darge-

stellt. Wie man am Vergleich vor allem des Spektralplots mit der SEM-Aufnahme sieht, konnten trotz Verwendung einer durch Konditionierung bereits leicht abgestumpften Mikroanode ($r_K \sim \mu\text{m}$) und der Tatsache, daß man bei Scans dieser Fläche mit der Anode einige Mikrometer Abstand halten muß, die einzelnen Dots räumlich aufgelöst werden.

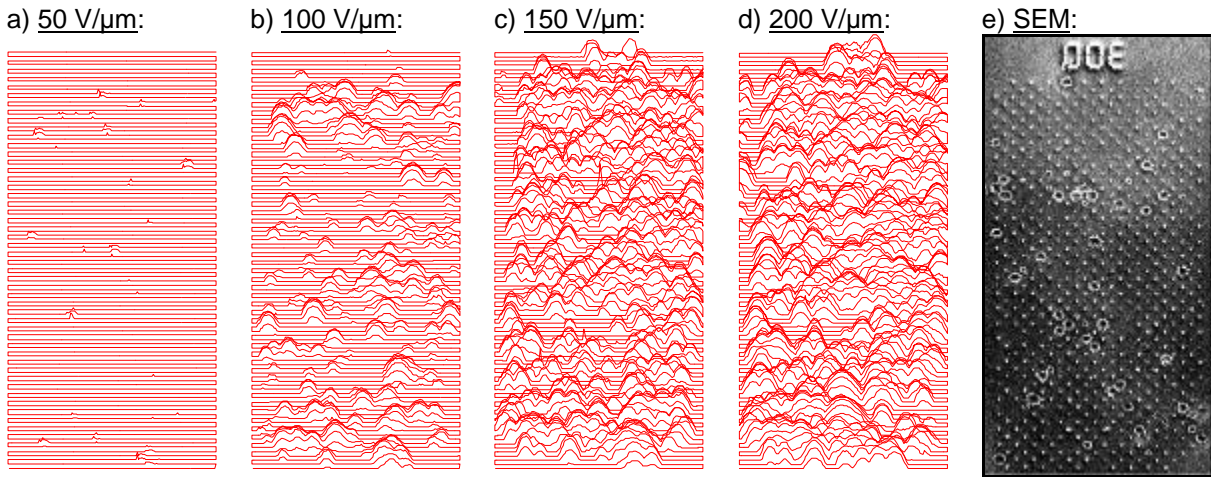


Abb. 4.24 FE-Scans (a-d) und anschließend aufgenommenes SEM-Bild (e) eines Sub-Arrays von Dots mit einem Durchmesser von $3 \mu\text{m}$. Die Scans wurden mit einer Mikroanode (mittlerer Anoden-Geometriefaktor $a_g = 1,8$) im Abstand von $6 \mu\text{m}$ bis $11 \mu\text{m}$ zu den Spitzen über eine Fläche von $400 \times 800 \mu\text{m}^2$ durchgeführt ($I \leq 20 \text{ nA}$).

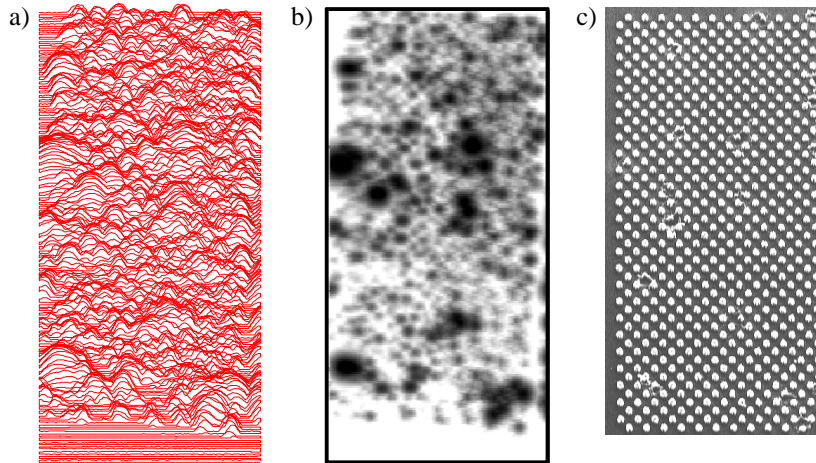


Abb. 4.25 FE-Scan bei einer elektrischen Feldstärke von $250 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Scanparameter wie in Abb. 4.24) in der Auftragung von $-\Delta U + y$ gegen x (a) und als Spektralplot (b). c) SEM-Aufnahme des entsprechenden Sub-Arrays von Dots mit $\varnothing = 10 \mu\text{m}$.

Die von der Auswertung der Scans resultierende Dichte und der relative Anteil der emittierenden Dots ist in Abb. 4.26 gegen die elektrische Feldstärke aufgetragen. Die Strukturen mit $\varnothing 3 \mu\text{m}$ zeigen ab ca. $40 \text{ V}/\mu\text{m}$ eine nahezu linear mit dem Feld zunehmende Emittierdichte, so daß bei $130 \text{ V}/\mu\text{m}$ etwa ein Drittel der Strukturen aktiv ist. Die $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots beginnen bei $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ eine Strom von 20 nA zu liefern. Der Anteil der aktiven Emittierer bleibt bis $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ unterhalb von 5% , nimmt dann aber mit 40% bei $200 \text{ V}/\mu\text{m}$ "schnell" zu.

Sowohl bei den $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - als auch bei den $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots konnte ein leichter, positiver Konditionierungseffekt durch den Stromfluß während der Scans festgestellt werden, d. h. die Emission wurde durch die Scans etwas verstärkt. Wie die SEM-Aufnahmen in Abb. 4.24 und

Abb. 4.25 zeigen, wurden bei den Dots mit $\varnothing 3 \mu\text{m}$ einige einzelne Strukturen zerstört, während bei den $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots nahezu alle Strukturen unbeschädigt blieben. Insgesamt fanden bei dieser Probe jedoch nicht so starke Konditionierungseffekte und keine mit großflächiger Zerstörung verbundenen Überschläge statt wie bei den ungetemperten und nicht mit Plasma behandelten Arrays. Die Emission war von vornherein stabiler und stärker.

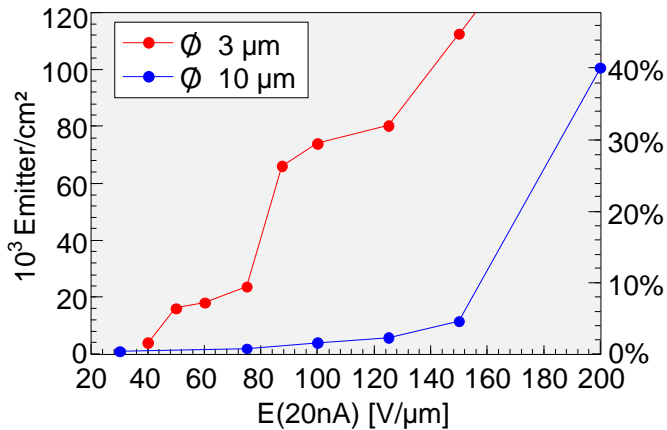


Abb. 4.26 Absolute und relative Emittendichte in Abhängigkeit der Feldstärke für zwei Sub-Arrays, an denen FE-Scans durchgeführt wurden.

b) Analyse einzelner Strukturen

Zur Untersuchung der "intrinsischen" Eigenschaften und der Leistungsfähigkeit der Strukturen erfolgte eine Charakterisierung einzelner Dots hinsichtlich der Emissionseigenschaften, Morphologie und Struktur. Derartige Analysen sind auch ein wichtiger Schritt zu einem besseren Verständnis der mit der Emission verbundenen physikalischen Prozesse.

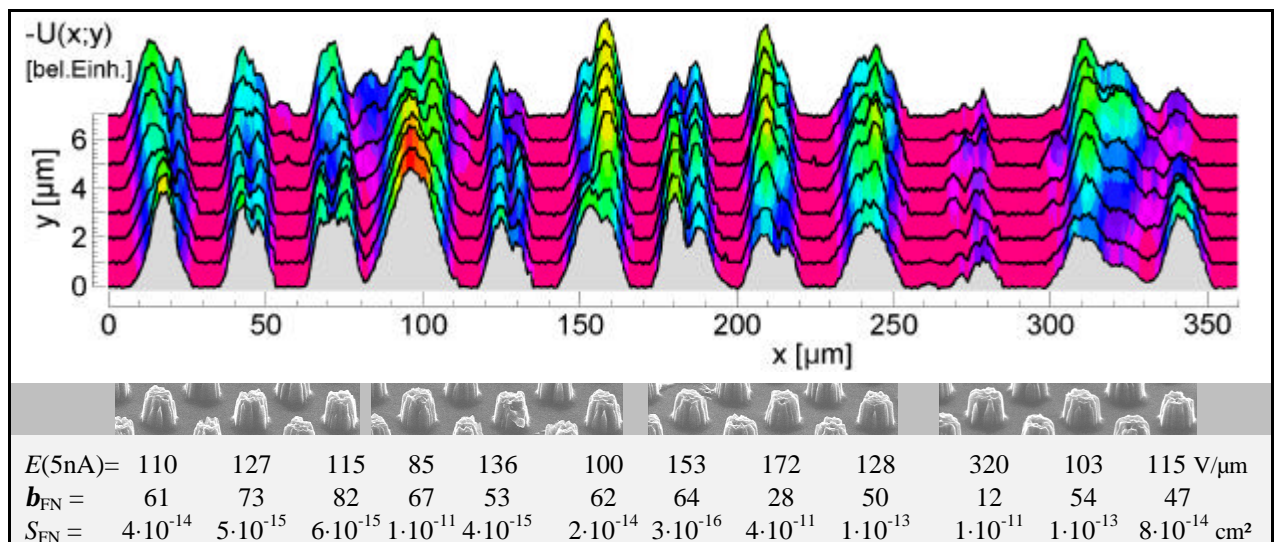


Abb. 4.27 FE-Linienscans, SEM- und FE-Analyse (FN: $F = 4 \text{ eV}$) von einer Reihe einzelner $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots.

Eine Mikro-Ramanspektroskopie der "Kappen", die sich auf Silizium-Dots mit unterschiedlichen Durchmessern und einer Höhe von ca. $10 \mu\text{m}$ befanden, ergab für die getemperten und mit Wasserstoffplasma behandelten Arrays, daß sich auf den Dots Diamant

guter Qualität befand. Das Spektrum enthielt einen deutlichen Diamantpeak mit einer Halbwertsbreite von 5 cm^{-1} bis 8 cm^{-1} und keine feststellbaren Fremdphasenanteile.

Eine Analyse einzelner Emitter wurde an Dots mit $\varnothing 10 \mu\text{m}$, $\varnothing 3 \mu\text{m}$ und $\varnothing 2,5 \mu\text{m}$ vorgenommen. Abb. 4.27 zeigt eine Serie von Linienscans mit einer Länge von $360 \mu\text{m}$, die im Abstand $\Delta y = 1 \mu\text{m}$ über eine Reihe von zwölf $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots durchgeführt wurden. Die Scanfeldstärke betrug $350 \text{ V}/\mu\text{m}$, wobei sich eine Mikroanode im Abstand von $5 \mu\text{m}$ über den Dots befand. Der durchschnittliche Abstand zwischen den einzelnen "Hauptpeaks" stimmt mit dem nominellen Dotabstand von $28 \mu\text{m}$ überein. Bei den Scans wurde aber nicht nur jeder einzelne Dot, sondern auch die Substruktur der Dots, zu erkennen an der Doppelpeakform, aufgelöst.

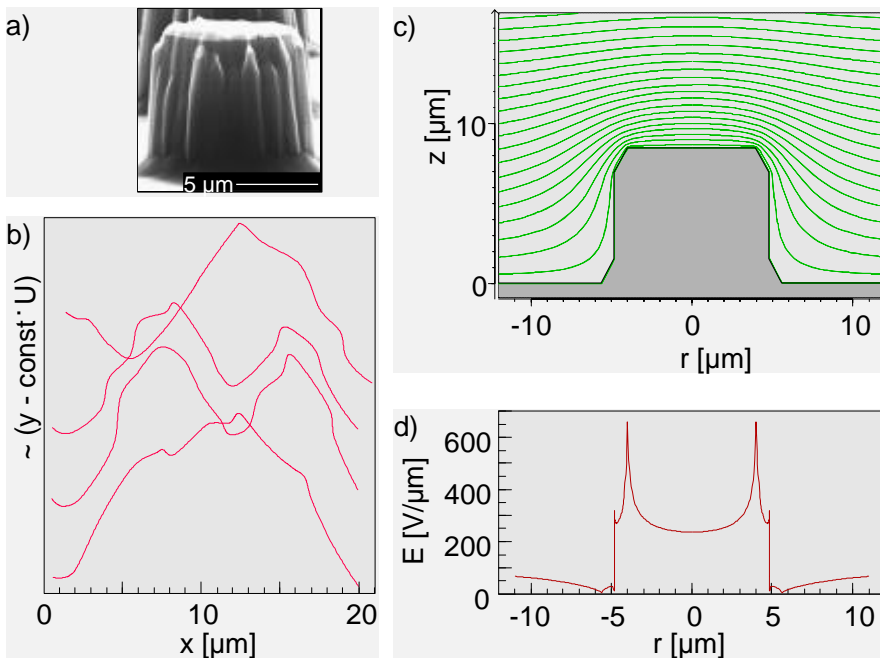


Abb. 4.28 a) SEM-Aufnahme eines typischen $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots, b) FE-Linienscans an verschiedenen y -Positionen eines solchen Dots. Simuliert man den elektrischen Feldverlauf entlang der Oberfläche eines (metallischen) Zylinders im homogenen elektrischen Feld (c) zeigt die Äquipotentiallinien mit MAFIA [48], ergibt sich der in d) dargestellte Verlauf.

In Abb. 4.28 b) sind vier Linienscans über einen Dot dargestellt, bei denen der y -Abstand zwischen "hinterem" und "vorderem" Scan $7 \mu\text{m}$ betrug und die beiden "mittleren" Scans dazwischen in einem Abstand von $1 \mu\text{m}$ aufgenommen wurden. Die Kurvenform, die sich hier ergibt, ist konsistent mit der geometrischen Feldüberhöhung an den Kanten der zylindrischen Dots. Wie Berechnung der elektrostatischen Feldverteilung mit MAFIA [48] zeigt, ist das elektrische Feld entlang der Oberfläche eines leitenden Zylinders (Abb. 4.28 d) an den oberen Kanten deutlich überhöht. Daher muß die Spannung zur Beibehaltung eines konstanten Stromes beim Scan mit der Mikroanode, wenn sich diese über den Kanten befindet, so weit reduziert werden, daß die maximale elektrische Feldstärke unter der Anode während des ganzen Scans nahezu konstant bleibt, d. h. die Feldüberhöhung muß durch entsprechende Spannungsreduzierung kompensiert werden.

Ein Si-Wafer wurde unter identischen Bedingungen mit Diamant beschichtet und so strukturiert, daß eine flache Si-Oberfläche mit $1 \mu\text{m}$ dicken Diamantstreifen bedeckt war. Diese Probe wurde auch der gleichen Nachbehandlung wie die Arrays unterzogen. In den FE-

Messungen zeigte sich an den Rändern der Streifen keine stärkere FE, aber eine stärkere Emission des Diamanten im Vergleich zu Si (siehe Abb. 4.12 b). Die Ursache der Doppelppeakform in den Linienscans über die $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots liegt deshalb allein in der geometrischen Feldüberhöhung, nicht an einer eventuellen Emissionsverstärkung durch einen "offenliegenden" Si-Diamant-Übergang, an dem z. B. ins Diamantleitungsband injizierte Elektronen nicht die ganze Diamantschicht durchqueren müssen.

Die zwölf Strukturen aus den Linienscans und 18 weitere $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots wurden außerdem einzeln hinsichtlich ihres FE-Verhaltens charakterisiert. Als Beispiel zeigt Abb. 4.27 die Emissionsparameter und SEM-Aufnahmen der Strukturen aus den Linienscans. Die $I(E)$ -Charakteristik wies im allgemeinen FN-Verhalten auf, so daß b_{FN} und S_{FN} unter Verwendung von $F = 4 \text{ eV}$ bestimmt werden konnten. Die SEM-Analyse ergab bei diesen Dots ($\varnothing 10 \mu\text{m}$) keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen Morphologie und FE-Verhalten.

Vergleicht man allerdings die FE-Parameter der Dots mit unterschiedlichem Durchmesser, deren Mittelwerte in Tabelle 4.4 angegeben sind, stellt man einen deutlichen Unterschied zwischen den $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots und den Strukturen mit kleinerem

Tabelle 4.4 Gemittelte FE-Parameter und statistische Schwankung von einzeln analysierten Dots.

Dots (Anzahl)	$\overline{E(5\text{nA})}$ [V/ μm]	$\overline{b_{\text{FN}}}$	$\overline{S_{\text{FN}}}$ [cm^2] ($\pm\Delta$) [†]
$\varnothing 10 \mu\text{m}$ (30)	115 ± 10	56 ± 7	$1 \cdot 10^{-12}$ ($\pm 0,38$)
$\varnothing 3 \mu\text{m}$ (20)	66 ± 4	99 ± 12	$8 \cdot 10^{-14}$ ($\pm 0,26$)
$\varnothing 2,5 \mu\text{m}$ (11)	72 ± 8	96 ± 10	$5 \cdot 10^{-14}$ ($\pm 0,18$)

[†]) Logarithmische Mittelung, also eigentlich $10^{\overline{\log S_{\text{FN}}} \pm \Delta}$.

Durchmesser fest. Wie man es nach geometrischen Gesichtspunkten erwarten würde, weisen Dots mit größerem Durchmesser bei gleicher Höhe ein geringeres b_{FN} , ein größeres S_{FN} und ein größeres $E(5\text{nA})$ auf. Die Strukturen mit einem Durchmesser von $2,5 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ unterscheiden sich im Rahmen der Schwankungen nicht.

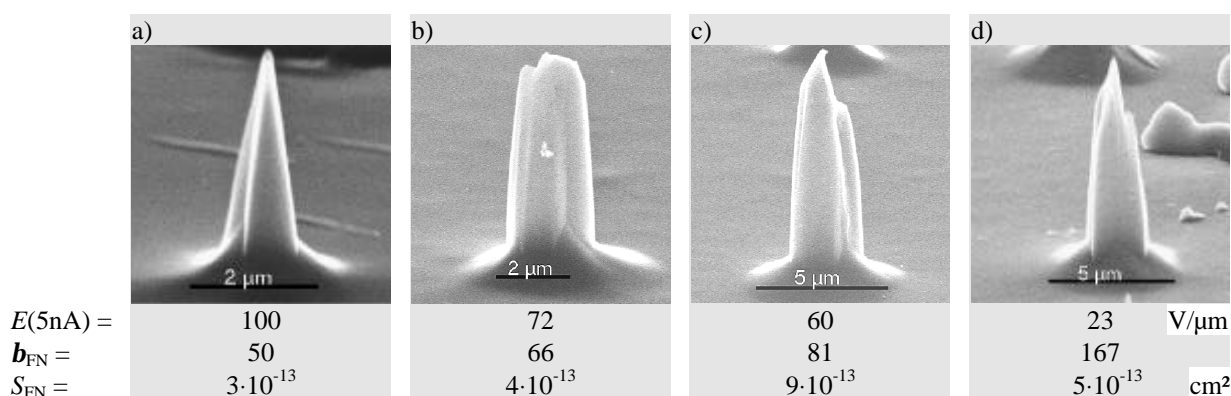


Abb. 4.29 Beispiele von SEM-Analysen einzelner $\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots. Man beachte die unterschiedlich großen Bildausschnitte von a) und b) im Vergleich zu c) und d) (siehe Meßbalken). Unter den Aufnahmen sind die entsprechenden Emissionsparameter angegeben.

Jeweils innerhalb der $\varnothing 2,5 \mu\text{m}$ - und der $\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots zeigte sich, daß bei Strukturen mit höherem $E(5 \text{ nA})$ im allgemeinen die Diamantbeschichtung durch den Ionenätzprozeß entfernt worden war, wie die Beispiele in Abb. 4.29 a) und b) bzw. in Abb. 4.30 a) und b)

dokumentieren. Aufgrund der geringeren Höhe (der Sputtering Yield von Si ist höher als der von Diamant) und der fehlenden Diamantbeschichtung weisen diese Strukturen trotz teilweise sehr scharfer Spitzenkrümmung eine schwächere FE auf. Typische "intakte" \varnothing 2,5 μm - und \varnothing 3 μm -Dots sind in Abb. 4.29 c) und d) bzw. in Abb. 4.30 c) und d) dargestellt.

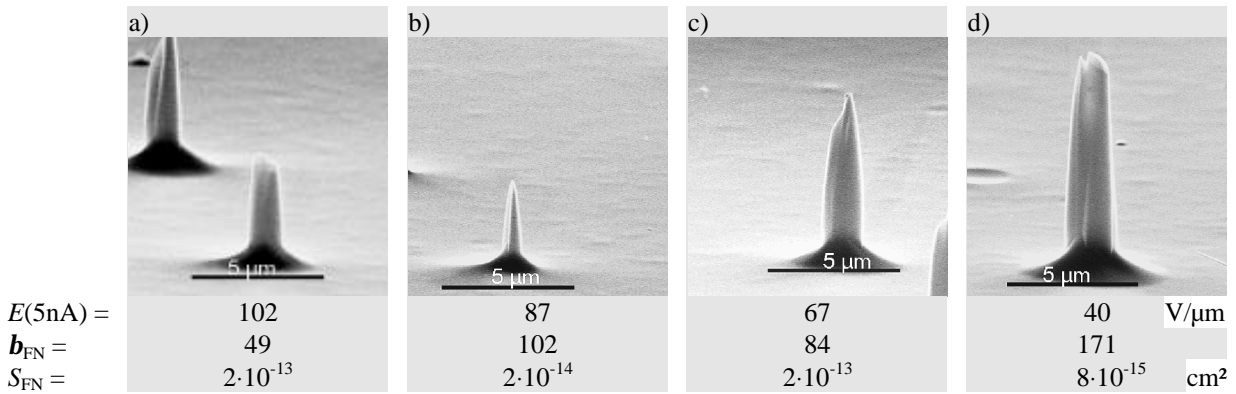


Abb. 4.30 SEM-Analyse und Emissionsparameter einzelner, exemplarischer \varnothing 2,5 μm -Dots.

Das Diagramm in Abb. 4.31 enthält alle FN-Parameter b_{FN} und S_{FN} , die aus der $I(E)$ -Charakteristik für die einzeln untersuchten Dots mit $F = 4$ eV bestimmt wurden. Die S_{FN} -Werte der Strukturen mit \varnothing 2,5 μm und \varnothing 3 μm liegen in einem relativ engen Bereich, die S_{FN} der Strukturen mit \varnothing 10 μm streuen etwas stärker. Verglichen mit allen bisher auf unterschiedlichen Kathodenmaterialien analysierten parasitären wie "intrinsischen" Emittern liegen sowohl b_{FN} als auch S_{FN} bis auf wenige Ausnahmen in einem engen Wertebereich. Es ist anzunehmen, daß bei allen beschichteten Mikrostrukturen die Emission durch den gleichen Mechanismus bewirkt wird. Der enge Wertebereich kann daher im Vergleich zu den "zufällig" entstandenen parasitären Emittern den vergleichsweise geringen "Herstellungstoleranzen" zugeschrieben werden. Weiterhin deutet dies auf einen geringen Einfluß von Adsorbaten auf die FE hin, d. h., daß möglicherweise kein von der Oberfläche, sondern von der Silizium-Diamant-Grenzschicht bestimmter Emissionsmechanismus wirksam ist. Dies wird durch die Ergebnisse der Ramanspektroskopie unterstützt, da undotierter Diamant ohne Fremdphasen elektrisch isolierend ist.

c) Integrale Messung der Emission

Mit Hilfe einer flachen Anode mit einem Durchmesser von 135 μm in einem Abstand von 20 μm bis 30 μm wurde das "integrale" Emissionsverhalten der Mikrostrukturen analysiert. Bei den durchgeführten Messung befanden sich jeweils 36 Dots direkt unterhalb der Anode. Die auf diese Weise abgedeckte Fläche liegt in der Größenordnung einer "Einheit", wie sie für praktische Anwendungen, z. B. als Sub-Pixel in einem FED, typischerweise zusammengefaßt, d. h. gemeinsam angesteuert werden.

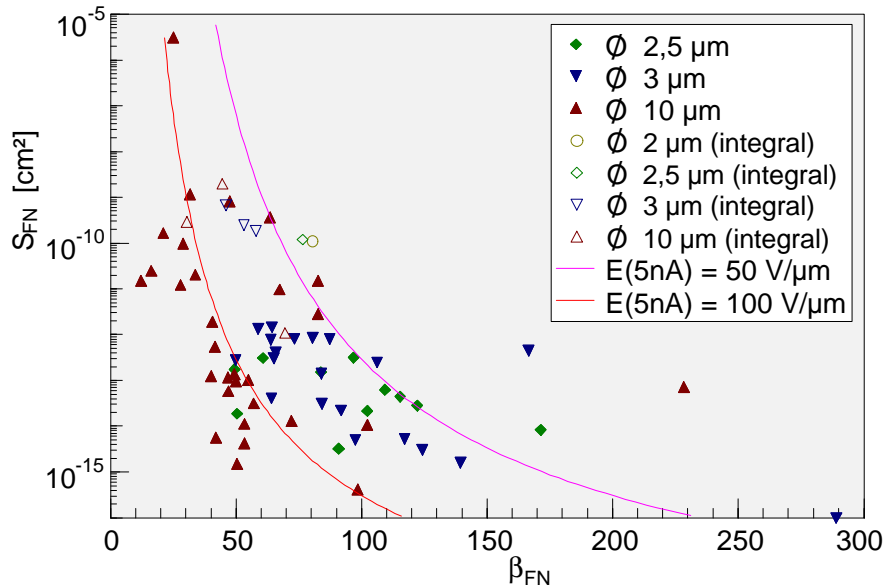


Abb. 4.31 FN-Parameter aus der Messung einzelner Dots und aus integralen Messungen.

Abb. 4.32 zeigt Messungen des $I(E)$ -Verhaltens für Dots mit einem Durchmesser von 2 μm (1 Stelle), 2,5 μm (1 Stelle), 3 μm (3 Stellen) und 10 μm (3 Stellen) bis zu einem Strom von 10 μA . Außerdem zeigt das Diagramm die effektive Stromdichte der Kathode, also den Strom pro Kathodenfläche. Stromdichten von mehr als 70 mA/cm^2 wurden ohne erkennbare Beeinträchtigung, was Morphologie (gemäß SEM) und FE-Verhalten betrifft, erreicht. Dies ist für die Anforderungen von FED's ausreichend, jedoch nicht für verschiedene andere Anwendungen (siehe Tabelle 1.1). Alle Stellen wiesen in diesem Strombereich FN-Verhalten auf. Die $E(5\text{ nA})$ und die FN-Parameter ($F = 4\text{ eV}$), die auch im Diagramm von Abb. 4.31 enthalten sind, sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Tendenziell stellte man auch bei den integralen Messungen ein mit abnehmendem Dotdurchmesser sinkendes $E(5\text{ nA})$, ein steigendes b_{FN} und ein (leicht) abnehmendes S_{FN} fest, wie man es auch nach geometrischen Gesichtspunkten erwarten würde. Allerdings bewegen sich zwei Stellen der Dots mit $\varnothing 10\text{ }\mu\text{m}$ bezüglich ihres Emissionsverhaltens schon im Rahmen der Strukturen mit $\varnothing 3\text{ }\mu\text{m}$.

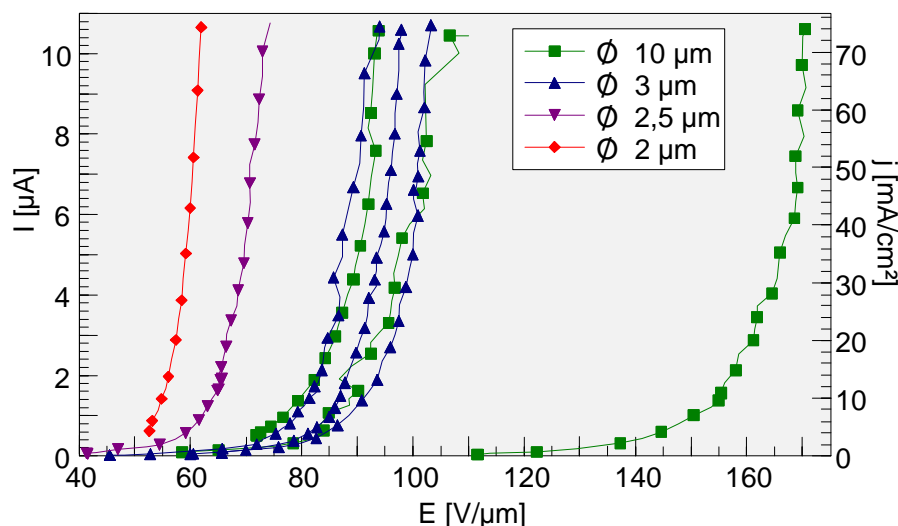


Abb. 4.32 Integrales $I(E)$ -Verhalten verschiedener Mikrostrukturen, gemessen mit einer flachen Anode mit einem Durchmesser von 135 μm .

Interessant an diesen Messungen ist der Vergleich mit den gemittelten Emissionsparametern aus der Analyse der einzelnen Dots (siehe Tabelle 4.4). Ein in der integralen Messung geringerer Wert für $E(5 \text{ nA})$ liegt im Rahmen der Erwartungen. Betrachtet man die Ergebnisse der FN-Analyse, zeigen die integralen b_{FN} innerhalb jeder Dotgröße meist deutlich geringere Werte und um bis zu vier

Tabelle 4.5 FE-Parameter der integralen ($\varnothing_{\text{Anode}} = 135 \mu\text{m}$) Messungen.

Dots	$E(5\text{nA})$ [V/ μm]	b_{FN}	S_{FN} [cm^2]
$\varnothing 10 \mu\text{m}$	66	70	$1 \cdot 10^{-12}$
	88	45	$2 \cdot 10^{-9}$
	110	30	$3 \cdot 10^{-10}$
$\varnothing 3 \mu\text{m}$	60	53	$3 \cdot 10^{-10}$
	58	58	$2 \cdot 10^{-10}$
	67	46	$7 \cdot 10^{-10}$
$\varnothing 2,5 \mu\text{m}$	45	76	$1 \cdot 10^{-10}$
$\varnothing 2 \mu\text{m}$	42	80	$1 \cdot 10^{-10}$

Größenordnungen höhere S_{FN} . Die Situation bei der integralen Messung entspricht prinzipiell einer Summation der Strombeiträge der einzelnen Dots für jeden Wert von E . Bei annähernd gleichen FN-Parametern $b_{\text{FN},0}$ und $S_{\text{FN},0}$ für alle N Dots unter der Anode würde man in der integralen Messung ein unverändertes $b_{\text{FN}} = b_{\text{FN},0}$ und ein $S_{\text{FN}} = N \cdot S_{\text{FN},0}$ erwarten. Allerdings liegen mit einer Ausnahme die integralen S_{FN} um erheblich mehr als einen Faktor $N = 36$ höher als die durchschnittlichen Werte der einzeln gemessenen Dots und die b_{FN} der integralen Messung unterscheiden sich ebenfalls deutlich von den mittleren b_{FN} der "einzelnen" Dots. Man muß deshalb davon ausgehen, daß das beobachtete $I(E)$ -Verhalten von nur wenigen Emittlern mit entsprechenden FN-Parametern bestimmt wird. Auch die Tatsache, daß sich das integrale Emissionsverhalten innerhalb einer Dotgröße von Ort zu Ort signifikant (siehe Abb. 4.32) unterscheidet, spricht für eine geringe Uniformität.

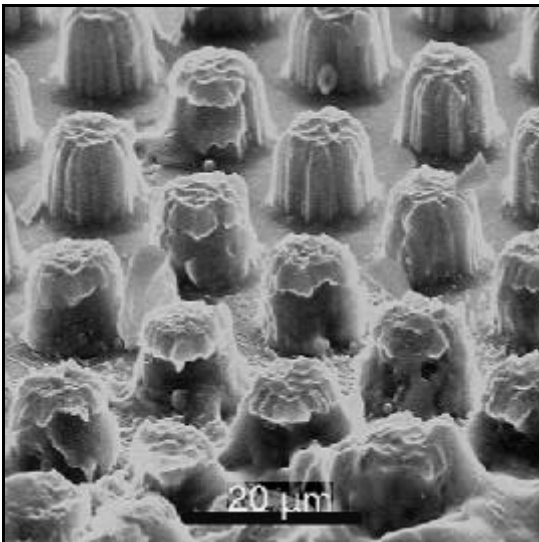


Abb. 4.33 SEM-Aufnahme beschädigter $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots nach einem Strom von $500 \mu\text{A}$.

Messungen bis zu einem Strom von $500 \mu\text{A}$ mit der flachen $\varnothing 135 \mu\text{m}$ -Anode zeigten bei den Dots mit $\varnothing 2 \mu\text{m}$, $2,5 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ zwischen $10 \mu\text{A}$ und $40 \mu\text{A}$ eine beginnende Zerstörung von Strukturen. Bei den $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots war dies erst ab $100 \mu\text{A}$ der Fall. Emissionsströme von bis zu $500 \mu\text{A}$ führten zum Teil zu einer großflächigen Zerstörung von Emittlern, verbunden mit einer drastischen Erhöhung der Einsatzfeldstärke ($> 500 \text{ V}/\mu\text{m}$). Ein

Beispiel für Strukturen mit $\varnothing 10 \mu\text{m}$, bei denen durch hohen Strom das Silizium unter der Diamanthaube weggeschmolzen ist, ist in Abb. 4.33 zu sehen.

d) Stabilität

Da es für Anwendungen wichtig ist, daß ein Emitter auch bei längerem Betrieb seine Emissionseigenschaften nicht wesentlich ändert und daß sich auch die zeitlichen Fluktuationen des Emissionsstromes in Grenzen halten, wurde an einem $\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots die zeitliche Stabilität des FE-Stromes über 4,5 Stunden bei konstantem elektrischen Feld untersucht. In der entsprechenden $I(t)$ -Messung in Abb. 4.34 sieht man, daß der Strom, der anfangs bei $1 \mu\text{A}$ eingestellt wurde, zwischen $0,7 \mu\text{A}$ und $1,7 \mu\text{A}$ fluktuierte. Setzt sich der interessierende Gesamtstrom wie beim Pixel eines FED's aus dem Emissionsstrom mehrerer Mikrospitzen zusammen, reduzieren sich die zeitlichen Fluktuationen des Stromes. Für Anwendungen, in denen der Strom von nur einer oder wenigen Mikrospitzen gewonnen wird wie z. B. bei einer Kathode für ein SEM, müssen Fluktuationen, wie sie in der $I(t)$ -Messung auftraten, durch eine Regelung des FE-Stromes vermieden werden.

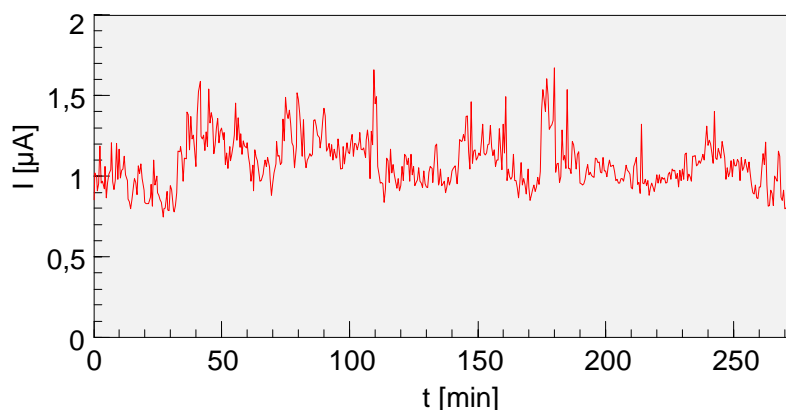


Abb. 4.34 Verlauf des FE-Stromes eines $\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots über einen Zeitraum von 270 min bei konstantem elektrischen Feld.

Weiterhin sieht man an der Messung, daß die Stärke der Emission durch die langandauernde Strombelastung nicht abgenommen hat, da der FE-Strom nach 4,5 Stunden immer noch bei ca. $1 \mu\text{A}$ lag. In den vorangegangenen Messungen trat bei diesen Strukturen Konditionierung in Form einer leichten Verstärkung der Emission auf. Weitere auch langandauernde Strombelastung führte dagegen zu keiner weiteren signifikanten Veränderung.

e) Konsequenzen für Anwendungen

Für die Strukturen mit $\varnothing 3 \mu\text{m}$ und $\varnothing 10 \mu\text{m}$ wurde anhand der erzielten Ergebnisse eine statistische Abschätzung zum Stromdichte- und Feldstärkebereich vorgenommen, in dem die Mikrostrukturen einsetzbar sind.

Dazu wurde die Skala der elektrischen Feldstärke in Intervalle ($\varnothing 3 \mu\text{m}$ -Dots: $20 \text{ V}/\mu\text{m}$, $40 \text{ V}/\mu\text{m}$, $60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $80 \text{ V}/\mu\text{m}$, $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $120 \text{ V}/\mu\text{m}$; $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots: $30 \text{ V}/\mu\text{m}$, $60 \text{ V}/\mu\text{m}$, $90 \text{ V}/\mu\text{m}$, $120 \text{ V}/\mu\text{m}$, $150 \text{ V}/\mu\text{m}$ und $180 \text{ V}/\mu\text{m}$) eingeteilt. Anhand der Emitterdichten von

Abb. 4.26 und der FN-Parameter der einzeln analysierten Dots (Abb. 4.31) wurden dann für jedes E -Intervall $[E_{i-1}; E_i]$ die Flächendichte dN_i/A und die typischen FN-Parameter $b_{FN,i}$ und $S_{FN,i}$ ermittelt. Die Flächendichte ist definiert durch

$$dN_i/A = [N(I(E_i) \geq 20 \text{ nA}) - N(I(E_{i-1}) \geq 20 \text{ nA})]/A, \quad (4.1)$$

die FN-Parameter ergeben sich mit der b -modifizierten FN-Gleichung (1.5) aus der Bedingung $I(E_i, b_{FN,i}, S_{FN,i}) = 20 \text{ nA}$. Der Emissionsstrom pro Dot in Abhängigkeit des elektrischen Feldes ist für die verschiedenen Intervalle in Abb. 4.35 a) dargestellt. Durch Multiplikation des Stromes mit der zugehörigen Flächendichte wurde dann die Emissionsstromdichte jeder "E(20 nA)-Kategorie" berechnet, die in Abb. 4.35 b) gezeigt ist. Ebenfalls in diesem Diagramm enthalten ist die durch Addition gewonnene Gesamtstromdichte für die $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - bzw. $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots. Dabei wurde noch ein maximales Stromlimit von $I_{\text{destr}} = 25 \mu\text{A}$ bzw. $100 \mu\text{A}$ je Dot angenommen.

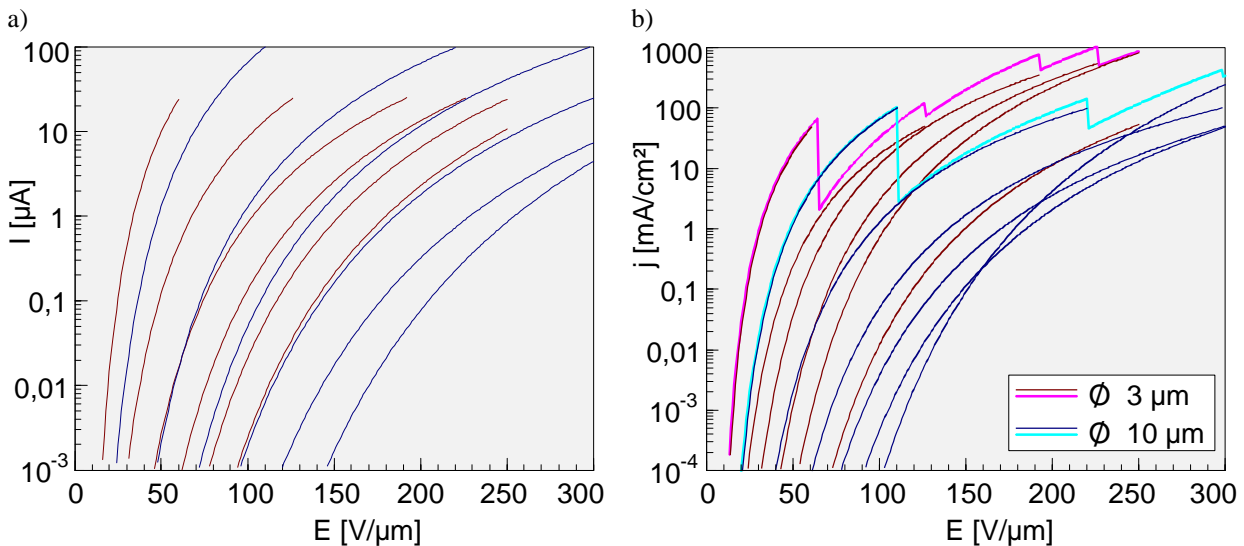


Abb. 4.35 a) Für verschiedene Bereiche von $E(20 \text{ nA})$ jeweils typischer $I(E)$ -Verlauf von $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - und $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots, berechnet aus den typischen FN-Parametern. b) Die Multiplikation des Stromes mit der Flächendichte "aktiver" Dots führt zur effektiven Stromdichte in der jeweiligen "E(20 nA)-Kategorie" (—, —). Aus deren Summe ergeben sich die effektiven Stromdichten für alle $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - (—) und $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dots (—). Die Sprünge im Verlauf dieser Gesamtstromdichten resultieren aus der Annahme eines Maximalstromes von $25 \mu\text{A}$ bzw. $100 \mu\text{A}$ je $\varnothing 3 \mu\text{m}$ - bzw. $\varnothing 10 \mu\text{m}$ -Dot.

Eine effektive Stromdichte von ca. 100 mA/cm^2 wird bei ca. $60 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($\varnothing 3 \mu\text{m}$) bzw. $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($\varnothing 10 \mu\text{m}$) erreicht. Dabei trägt ein Anteil von nur wenigen Prozent der Dots zum FE-Strom bei. Die so erreichten Stromdichten sind für FED's und zum Teil auch für FE-Lichtquellen ausreichend, jedoch nicht für die meisten anderen Einsatzmöglichkeiten von FE-Kathoden (siehe auch Tabelle 1.1). Will man zu höheren effektiven Stromdichten gelangen, ist mit einer Zerstörung der am stärksten emittierenden Strukturen zu rechnen. Dabei können auch benachbarte schwächer emittierende Dots in Mitleidenschaft gezogen werden. Bei inhomogener Verteilung der FE-Eigenschaften ist es zum Erreichen hoher effektiver Strom-

dichten günstig, mit den am häufigsten oder zumindest signifikant mit einer bestimmten Charakteristik vorhandenen Strukturen arbeiten. Wie sowohl Abb. 4.26 als auch Abb. 4.35 b) zeigen, gelangt man dann in einen Feldstärkebereich (einige $100 \text{ V}/\mu\text{m}$), für den die aufwendige Herstellung von Mikrostrukturen uninteressant wird. Deshalb wurden in der Abschätzung (Abb. 4.35) Emitter mit $E(20 \text{ nA}) > 120 \text{ V}/\mu\text{m}$ bzw. $> 180 \text{ V}/\mu\text{m}$ auch nicht mehr berücksichtigt.

f) Diskussion

Wie die Untersuchungen gezeigt haben, wiesen die diamantbeschichteten Siliziumstrukturen – abhängig von deren Durchmesser – deutliche Emission bei elektrischen Feldstärken um und unter $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ auf. Deren Emission beruhte auf einer Kombination von geometrischer Feldüberhöhung ($b_{\text{geo}} \geq 5$) nach dem Mikrospitzenmodell und einer "intrinsischen" Emission von Diamantfilmen ($E_{\text{on}} \approx 500 \text{ V}/\mu\text{m}$). Bei der Beschichtung der Dots handelte es sich um Diamant guter Qualität. Die "intrinsische" FE auf den Strukturen kann aber sowohl auf dem in Kapitel 4.2 behandelten Emissionsmechanismus "leitender" Diamantfilme als auch auf einer FE von isolierenden Diamantschichten [159] beruhen, die bei ähnlichen elektrischen Feldstärken stattfindet. Eine abschließende Klärung dieses Punktes könnte mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen der emittierten Elektronen erfolgen.

Weiterhin haben die Analysen gezeigt, daß für den Einsatz dieser Strukturen in Anwendungen noch erhebliche Defizite in der Uniformität bestanden, und zwar sowohl auf "makroskopischer" ($> 100 \mu\text{m}$) als auch auf mikroskopischer (von Dot zu Dot) Skala. Letzteres führte zu einer Reduktion der erreichbaren effektiven Stromdichte auf $\approx 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Bei höheren Stromdichten ist mit einer Zerstörung emittierender Strukturen zu rechnen. Geht man von einem Maximalstrom pro Dot von $25 \mu\text{A}$ bis $100 \mu\text{A}$ aus, sind mit diesen Arrays bei idealer Uniformität theoretische Werte von maximal $6 \text{ A}/\text{cm}^2$ bis $25 \text{ A}/\text{cm}^2$ zu erreichen.

Zur Steigerung der Uniformität besteht die Möglichkeit, die Emitter auf eine resistive Schicht zu setzen [162], was jedoch mit Leistungs- und Geschwindigkeitseinbußen verbunden ist. Eine weitere Möglichkeit liegt in einer aktiven Regelung des FE-Stromes durch integrierte elektronische Elemente [163, 164]. Dies bringt aber einem hohen Herstellungsaufwand mit sich. Auf jeden Fall sollte daran gearbeitet werden, schon bei der Herstellung eine bessere Uniformität zu erzielen. Um die theoretischen maximalen Stromdichten der Arrays zu steigern, muß entweder die Flächendichte der Dots oder der Maximalstrom pro Dot, z. B. mit einer durchgehenden Diamantbeschichtung, erhöht werden. Bei einer Bedeckung der gesamten Struktur mit Diamant würde vermutlich der harte und hochwärmeleitfähige Diamant die in Verbindung mit hohem Strom auftretende thermische Energie schnell von der Emissionsstelle ableiten.

Zusammenfassung

Die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit lagen in der apparativen Erweiterung des bestehenden Analysesystems, in der Untersuchung der überhöhten Elektronenfeldemission von Metallkathoden und schließlich in Feldemissionsanalysen von CVD-Diamantfilmen und diamantbeschichteten Mikrostrukturen.

Durch den Einbau und die Inbetriebnahme einer feinfokussierenden Ionenkanone wurden die Möglichkeiten zur *in situ* Analyse und Beeinflussung von Emittlern erweitert und erfolgreich angewendet. Weiterhin konnte durch den Einbau einer computergestützten Ansteuerung des Primärelektronenstrahles inklusive einer Bildaufnahme die Auflösung des Rasterelektronenmikroskopes zur Identifikation submikrometergroßer Strukturen verbessert werden.

Zum Test der gegenwärtigen Präparation für TESLA-Resonatoren und zur Untersuchung der dafür typischen Emitter wurden an der TTF erstmals Niobproben in die Koppleröffnungen von Resonatoren eingebaut und in der dort üblichen Weise naßchemisch präpariert. Diese Kathoden waren im Vergleich zu manuell präparierten Proben deutlich höher feldemissionsbelastet. Bei den analysierten Emittlern mit Einsatzfeldstärken zwischen 10 MV/m und 100 MV/m handelte es sich sowohl um meist submikrometergroße Partikel als auch um großflächige ($\geq 10 \mu\text{m}$) mechanische Defekte. Auf der Basis der an den Proben ermittelten Emitterdichten und -eigenschaften wurde die durchschnittliche Feldemissionsbelastung für einen neunzelligen TESLA-Resonator abgeschätzt. Das Ergebnis zeigt eine einsetzende Gütereduktion bei Beschleunigungsfeldstärken zwischen 7 MV/m und 14 MV/m. Deshalb reicht der gegenwärtige Stand dieser Präparation keinesfalls zum zuverlässigen Erreichen der für TESLA gesteckten Ziele aus.

Erste Folgemaßnahmen zur Verbesserung der TTF-Präparation bestanden im Test einzelner Schritte bzw. in deren Modifikation. Keiner der getesteten oder modifizierten Präparationschritte erwies sich dabei als außergewöhnlich kritisch. Sensible Oberflächen sollten dennoch selbst im Reinraum möglichst durch zusätzliche Maßnahmen geschützt werden. Die Hochdruckwasserspülung erwies sich als wirkungsvoll, birgt jedoch auch Gefahren in sich und ist möglicherweise die Ursache für emittierende mechanische Defekte, in denen Partikel aus Fe, Cr, Ni, W und Na gefunden wurden. Die in der Hochdruckwasserspülung eingesetzten Materialien und Parameter sollten deshalb überprüft und optimiert werden. Erste Maßnahmen in dieser Richtung wurden bereits unternommen. Weiterhin wurde gezeigt, daß kritische, aber unvermeidbare Montagemaßnahmen nicht zwangsläufig zu zusätzlicher Feldemissionsbelastung führen müssen.

Als neue Präparationsmethode wurde eine elektrochemisch-mechanische Politur evaluiert, mit der man an unterschiedlichen Metallen Restrauigkeiten im Nanometerbereich erzielt. In den Messungen an Niob-, Kupfer- und Edelstahlproben zeigte sich im Vergleich zu chemisch

poliertem Niob und Kupfer trotz deutlich geringerer Oberflächenrauigkeit keine geringere Emissionsbelastung. Eine glattere Oberfläche, die mutmaßlich leichter gereinigt werden kann, ist also allein kein Garant für den Erfolg einer Präparation und führt möglicherweise nur bei sonst gleicher Vorgehensweise zu besseren Resultaten als eine chemische Politur.

Einzelne Emitter der in den TESLA-Resonatoren präparierten Proben wurden ähnlich dem "High Peak Power Processing" durch hohen Strom bzw. analog zum "Helium-Processing" durch den Beschuß mit Ar-Ionen zerstört. Emissionsströme zwischen $0,9 \mu\text{A}$ und $2000 \mu\text{A}$, die lokalen Stromdichten zwischen 10^5 A/cm^2 und 10^9 A/cm^2 entsprechen, führten zur Zerstörung emittierender Strukturen durch Schmelzen oder Verdampfen oder zu großflächiger Zerstörung als Folge von Entladungen. Beim Beschuß mit Argonionen waren Ionendosen von ca. 10^{22} cm^{-2} für eine erfolgreiche Deaktivierung der Emission durch partielles oder vollständiges Abtragen der emittierenden Struktur erforderlich. Im Gegensatz zu großflächig aufgeschmolzener Oberfläche wäre eine Zerstörung nur der emittierenden Struktur selbst, wie hier meist zu beobachten war, ein für Resonatoren wünschenswerter Konditionierungsprozeß. Die vorliegenden Daten können als Grundlage für die Entwicklung schonender, aber wirkungsvoller Konditionierungsverfahren dienen.

Durch lokale Feldemissionsanalysen in Verbindung mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde das Mikrospitzenmodell erstmals auf Emitter naßchemisch präparierter Proben und auch erstmals auf emittierende mechanische Defekte angewendet. In den Feldüberhöhungsfaktoren und in den Einsatzfeldstärken stimmte das Modell überlagerter Mikrospitzen gut mit den Meßergebnissen überein. In großflächigen mechanischen Defekten korrelierte der Emissionsort immer mit der Stelle stärkster geometrischer Feldüberhöhung. Die aus der FN-Analyse bestimmten Emissionsflächen streuten jedoch stark, stimmten meist nicht mit der Geometrie der Emitter überein und nahmen vor allem für kleine Feldüberhöhungsfaktoren unrealistisch hohe Werte an.

Auf der Grundlage der Theorie zum resonanten Tunneln wurde daher ein numerisches Simulationsprogramm entwickelt, womit der Einfluß von Adsorbaten auf das $I(E)$ -Verhalten feldüberhöhender, emittierender Strukturen modelliert wurde. Dadurch konnte der bisher unverstandene Mechanismus, der zu einer Korrelation zwischen b_{FN} und S_{FN} von instabilen Emittern (Switching), sowie zu unrealistisch hohen und stark streuenden S_{FN} führt, durch das resonante Tunneln über elektronische Zustände von Adsorbaten erklärt werden. Unterschiedliche Emissionszustände eines Emitters werden dabei durch unterschiedliche Bedeckungsgrade der Adsorbate verursacht. Die Rechnungen demonstrierten Variationen von S_{FN} um mehr als 20 Größenordnungen. Durch den starken Einfluß der Adsorbate auf die FN-Parameter läßt sich bei fast 700 in Wuppertal charakterisierten Emittern trotz variierender geometrischer Eigenschaften ebenfalls eine Korrelation zwischen b_{FN} und S_{FN} erkennen.

Somit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, daß die überhöhte Feldemission von Partikeln und mechanischen Defekten auf naßchemisch präparierten Nioboberflächen in erster Linie auf das Modell feldüberhöhender Mikrospitzen zurückzuführen ist. Diese Emission wird zusätzlich von Adsorbaten beeinflusst, weshalb b_{FN} und S_{FN} bei fluktuierendem Emissionsverhalten korreliert sind, die Werte von S_{FN} unrealistisch hoch sind und über viele Größenordnungen variieren. Diese bisher ungeklärten Phänomene stehen im Zusammenhang mit "Switching" zwischen FN-artigen Emissionszuständen und konnten erstmals durch das resonante Tunneln von Elektronen aus dem Leitungsband über Adsorbatzustände bei variierender Adsorbatbedeckung erklärt werden.

Diese Ergebnisse stimmten prinzipiell mit den Resultaten von "intrinsischen" Feldemissionsmessungen an fast 400 defektfreien Stellen auf unterschiedlich präparierten Nioboberflächen überein. Die lokal gemessenen Einsatzfeldstärken, die meist zwischen 1 GV/m und 3 GV/m lagen, und b_{FN} -Werte, vorwiegend zwischen 1 und 3, bestätigten die grundsätzliche Gültigkeit der FN-Theorie. Die FN-Parameter zeigten ein zu den parasitären Emittern analoges Verhalten. Auch hier konnten eine Korrelation zwischen den FN-Parametern, sowie unrealistisch hohe und stark variierende S_{FN} mit dem Modell des resonanten Tunnelns über elektronische Adsorbatzustände beschrieben werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der Untersuchung der Feldemission von CVD-Diamantfilmen und diamantbeschichteten Mikrostrukturen. Ähnlich zu den Ergebnissen vieler anderer Forscher, wurde hier ebenfalls eine starke Feldemission von polykristallinen CVD-Diamantfilmen mit Einsatzfeldstärken unterhalb von 1 V/ μm festgestellt. Diese trat nur an einzelnen Stellen mit einer Flächendichte von bis zu 2000 cm^{-2} bei 100 V/ μm auf. In mikroskopischen und chemischen Analysen zeigte sich, daß diese starke Feldemission meist mit der Anwesenheit metallischer Verunreinigungen (Mo, Fe, Al, Ti, Cr) zusammenhing. Bei den Emittern handelte es sich um große, fest verwachsene oder lose aufliegende Fehlwachstumsstellen mit metallischen Einschlüssen, um metallische Partikel oder um Stellen ohne morphologische Besonderheiten. Eine durch metallische Kontamination verursachte überhöhte Feldemission von CVD-Diamantfilmen wurde hier erstmals nachgewiesen. In der Literatur wurde diese Möglichkeit bisher nicht berücksichtigt.

Eine Untersuchung der Anwendungstauglichkeit dieser parasitären Emitter ergab, daß deren Einsatzfeldstärken meist ausreichend gering waren und mit Ausnahme der lose aufliegenden Fehlwachstumsstellen Ströme von mehr als 1 μA pro Emitter ohne Risiko zu erreichen waren. Für eine uniforme Emission mit ausreichender elektrischer Stromdichte sind jedoch im Vergleich zu den analysierten Proben deutlich höhere Emitterdichten mit geringerer Streuung der Emissionseigenschaften erforderlich. Die Größe oder fragwürdige Langzeitstabilität sprechen bei diesen parasitären Emittern ebenso wie die fehlende Möglichkeit einer kontrollierten und definierten Herstellung gegen einen praktischen Einsatz.

Sowohl das Mikrospitzen- als auch das Antennenmodell konnten bei den parasitären Emittlern mit b_{FN} -Werten von bis zu 3100 als dominierende Emissionsmechanismen ausgeschlossen werden. Die experimentellen Beobachtungen, wie z. B. unkorrelierte FN-Parameter und geringer Fremdphasengehalt, ließen auf einen Emissionsmechanismus schließen, der nicht von der Oberfläche, sondern durch lokal veränderte elektronische Eigenschaften des Diamanten und der Substrat-Diamant-Grenzschicht bestimmt wird.

Im Gegensatz zu der bei geringen elektrischen Feldstärken stattfindenden parasitären Feldemission mit geringem Anwendungspotential wurde auf CVD-Diamant bei einigen 100 V/ μm eine "intrinsische" Emission mit vielversprechenden Eigenschaften festgestellt. Deren Anwendungspotential und die Mechanismen wurden in einer Probenserie durch systematische Variation der Depositionsbedingungen und durch gezielte Nachbehandlungen untersucht. Substrattemperatur, Methan- und Stickstoffgehalt beeinflussten die Emissionseigenschaften nicht unabhängig voneinander in eine bestimmte Richtung. Eine während der Deposition angelegte Bias-Spannung führte dagegen immer zu einer Verstärkung der Emission. Der am stärksten emittierende Film mit einer Einsatzfeldstärke von 245 V/ μm war mit hoher Substrattemperatur (940 °C), hohem Methangehalt (5%) und mit angelegter Bias-Spannung (150 V) deponiert worden. Durch die Implantation von Kohlenstoff- und Siliziumionen, durch lokale Belastung mit hohem Strom (durchschnittlich bis 36 A/cm²) und durch eine 141 Stunden dauernde Belastung mit einer Stromdichte von 250 A/cm² wurde die Emission meist verstärkt.

Ramanspektroskopische Untersuchungen ergaben bei allen Diamantfilmen einen erheblichen Fremdphasenanteil und insbesondere einen durchwegs signifikanten Graphitgehalt. Die weiteren Fremdphasenanteile und vor allem die Oberflächenmorphologie der Schichten war deutlich mit den Emissionseigenschaften korreliert. Filme mit hoher Einsatzfeldstärke (> 600 V/ μm) enthielten neben dem "Diamantprecursor" deutliche Anteile an nanokristallinem Diamant und ungeordneter sp²-gebundener Phase. Sie besaßen eine ebene und konturlose Oberflächenmorphologie ohne erkennbare Kristallstrukturen. Bei Filmen mit Einsatzfeldstärken zwischen 400 V/ μm und 600 V/ μm war im Ramanspektrum das Diamant-signal am deutlichsten ausgeprägt. Demgemäß zeigte die rasterelektronenmikroskopische Analyse auch typische Diamantkristallite. In Filmen mit niedriger Einsatzfeldstärke wurden vorwiegend graphitische und ungeordnet sp²-gebundene Phasen festgestellt. Die Oberfläche dieser Schichten war rau und scharfkantig. Es konnte gezeigt werden, daß sich die emissionsbestimmende Potentialbarriere dieser Filme an der Oberfläche befindet. Zum Teil fluktuierendes Emissionsverhalten und eine für den Adsorbateinfluß charakteristische Korrelation zwischen den FN-Parametern bestätigten dieses Ergebnis.

Somit konnte für CVD-Diamantfilme mit hohem Fremdphasengehalt ein "quasi-metallischer" Emissionsmechanismus nachgewiesen werden. Eine abgeschätzte effektive

Potentialbarrierenhöhe von ca. 4 eV bis 5 eV deutet auf eine Emission aus dem Valenzband oder "tief-liegenden" Defektbändern des Diamanten bzw. aus dem Leitungsband metallischer Fremdphasen hin.

Untersuchungen zum Anwendungspotential solcher Filme zeigten je nach Einsatzgebiet noch Defizite bezüglich der benötigten Einsatzfeldstärken und der Uniformität. Die lokale Strombelastbarkeit kam aber selbst den Anforderungen für RF-Verstärker schon sehr nahe.

Feldemissionsmessungen mit hoher Ortsauflösung an diamantbeschichteten Silizium-mikrostrukturen zeigten, daß die beobachtete Emission auf einer Überlagerung von geometrischer Feldüberhöhung durch Mikrospitzen ($b_{\text{geo}} \geq 5$) und der "intrinsischen" Emission ($E_{\text{on}} \sim 500 \text{ V}/\mu\text{m}$) von Diamant beruhte.

Statistische Berechnungen basierend auf den Ergebnissen der Feldemissions-scans, der Emitteranalysen und der Hochstrommessungen machten deutlich, daß diese Strukturen in Abhängigkeit ihres Durchmessers (3 μm bis 10 μm) bei ca. 60 $\text{V}/\mu\text{m}$ bis 100 $\text{V}/\mu\text{m}$ eine effektive Stromdichte von 100 mA/cm^2 erreichen. Aufgrund geringer Uniformität tragen jedoch nur $\sim 1\%$ der Emitter zu diesem Strom bei. Höhere Stromdichten führen zu einer Zerstörung von Emittern durch Schmelzen des Si-Sockels und zu einer Erhöhung der integralen Einsatzfeldstärken. Integrale Feldemissionsmessungen bestätigten diese Ergebnisse.

Die untersuchten Mikrostrukturen erwiesen sich in den erforderlichen elektrischen Feldstärken, jedoch nicht in der Uniformität als geeignet für die meisten Anwendungen. Die gemessene Strombelastbarkeit reicht für Anwendungen mit geringen Leistungsanforderungen aus. Für Anwendungen, die hohe elektrische Stromdichten ($> 10 \text{ A}/\text{cm}^2$) benötigen, muß neben der Uniformität auch die Flächendichte der Strukturen oder der Maximalstrom pro Struktur gesteigert werden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Günter Müller für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit bedanken. Durch seine Erfahrung, Diskussionsbereitschaft und seine Unterstützung in wissenschaftlichen und organisatorischen Fragen hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Helmut Piel. Durch ihn wurde das Feldemissionsexperiment in Wuppertal ins Leben gerufen. Zudem war er maßgeblich daran beteiligt, die für diese Arbeit notwendigen Rahmenbedingungen zu schaffen.

Bei allen Mitgliedern der Feldemissionsgruppe bedanke ich mich für die engagierte Zusammenarbeit in einem freundschaftlichen Arbeitsklima. Meine Kollegen Nico Pupeter, Achim Göhl und Bernd Günther standen mir mit Anregungen, Diskussionsbereitschaft und experimenteller Mithilfe stets zur Seite. Im Rahmen ihrer Diplomarbeit leisteten Achim Göhl, Markus Wedel und Dirk Nau wichtige Beiträge zu dieser Arbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Jahan Pouryamout für seine häufig in Anspruch genommene Hilfsbereitschaft. Mit seinem Wissen und seiner Erfahrung konnte er mir vor allem in Fragen der Vakuumtechnik oft weiterhelfen. Allen Mitgliedern der Fachbereichswerkstatt danke ich für die prompte Erledigung aller Aufträge.

Ohne die Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern wäre die Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Hierfür bedanke ich mich ausdrücklich bei Detlef Reschke und Axel Matheisen (DESY), Peter Kneisel (TJNAF), Philipp Niedermann (CSEM), Vadim Raiko (*fmt*), Matthias Schreck und Martin Christ (Universität Augsburg).

Meinen Eltern Johann und Elisabeth gilt großer Dank für die finanzielle und moralische Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Meiner Ehefrau Rebecca danke ich sehr für die Geduld und das Verständnis, mit dem sie mich während dieser zuweilen schwierigen Zeit der Promotion begleitet hat.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (057WT80P7), vom Deutschen Elektronen Synchrotron im Rahmen des TESLA-Projekts und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (MU 710/4-1) finanziell unterstützt.

Anhang

a) Stand der Entwicklung von FED's und involvierte Unternehmen

Kleine (bis ca. 6" Diagonale) Monochrombildschirme, hauptsächlich für Instrumentierung, medizinische Geräte, Automobile, Flugzeuge, militärische Anwendungen und für Evaluationszwecke, werden bereits in Serie produziert und verkauft [161, 169, 170, 260]. Auch Farb-FED's dieser Größe sind bereits entwickelt und sollen noch 1999 auf dem Markt erscheinen. Größere FED's (bis 17" Diagonale) sind im Entwicklungsstadium oder es existieren bereits Prototypen [161].

Die Kathoden der meisten Produkte und Prototypen arbeiten auf der Basis von Mikrospitzen, vorwiegend aus Mo, mit Gatespannungen zwischen 50 V und 100 V. Von den Phosphoren her benutzt man sowohl "low-voltage" (250 V bis 500 V) als auch "high-voltage" (~ kV) Versionen. Letztere sind aufgrund der geringeren erforderlichen Stromdichten effizienter und langlebiger, in einigen Anwendungen will man jedoch die Verwendung hoher Spannungen vermeiden. Die bisher an Produkten oder Prototypen demonstrierten Leistungsdaten sind: eine Helligkeit bis 3000 cd/m², eine Effizienz über 9 lm/W [261], ein Pixelabstand $\geq 0,2 \times 0,2$ mm² [168], eine Gehäusetiefe von ≥ 1 cm [161], ein Betriebstemperaturbereich von -54 °C bis +95 °C [262] und eine Lebensdauer von über 10000 h. Trotzdem sind das Vakuum im versiegelten Gerät, die Erosion von Mikrospitzen durch Restgasionen und Schäden durch Überschläge nach wie vor kritische Punkte. Ein weiteres nicht einfach zu lösendes Problem ist die Herstellung der Abstandshalter zwischen Kathode/Gate und Anode ("Spacer"), die aufgrund des Vakuums erforderlich sind. Diese müssen von den Abmessungen her schmal sein und trotzdem ausreichende Stabilität bieten. Eine zu hohe Divergenz der emittierten Elektronen kann zu einer elektrostatischen Aufladung der Spacer und als Folge zu Beschädigungen aufgrund von Entladungen entlang der Spaceroberfläche führen. Bei Mikrospitzen, die hinsichtlich niedriger Einsatzspannungen optimiert sind, besteht diese Gefahr in erhöhtem Maße.

Um einige der geschilderten Probleme der FED's zu vermeiden oder zu minimieren, arbeiten viele Unternehmen und Institute an der Entwicklung von Kathoden für FED's, die auf flachen Diamant- bzw. Kohlenstoffschichten basieren. Ein Beispiel hierfür ist der Prototyp eines Monochrombildschirm mit 2"-Diagonale und einem Pixelabstand von 0,2x0,2 mm, hergestellt vom Daewoo Institute for Advanced Engineering [263]. Die Kathode ist ein DLC-Flachfilm mit < 10 V/ μ m Einsatzfeldstärke bei einer Uniformität von $\pm 10\%$. Im Betrieb lag der Emissionsstrom bei 7 μ A/Pixel, der Druck im versiegelten Gerät betrug etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Von FE Picture Element Technology wurde 1998 der Prototyp eines "Hybrid FED/CRT" vorgestellt, einer Kombination von FED und CRT [171]. Hier befinden sich hinter einer CRT-Frontplatte mehrere auf Kohlenstoffschichten basierende "Elektronenkanonen", die in jeweils

einem bestimmten Bildschirmsegment rasterförmig ein Teilbild erzeugen. Laut FE Picture Element Technology ist der Vorteil des Hybrid FED/CRT, daß er durch Nutzung vorhandener CRT-Technologie günstig produziert werden kann.

Es wird vermutet, daß alle größeren LCD-Hersteller auf dem Gebiet der FED's forschen. Konkrete FED-Forschungs- und Entwicklungsprojekte – zum Teil auch schon Produktion – gibt es bei den Unternehmen PixTech [161], Motorola [260], Futuba, Raytheon [168], Micron Display Technology [169], Candescent Technologies zusammen mit Sony [170], Samsung [264, 265], FE Picture Element Technology (SI Diamond Technology) [171], FED-Corporation, Fujitsu [168], Electronic Research and Service Organization (Taiwan) [261] und Daewoo Institute for Advanced Engineering [263]. PixTech, Motorola, Raytheon und Futuba arbeiten innerhalb der sogenannten "PixTech Allianz" zur Entwicklung gemeinsamer Technologien zusammen. Weitere in unterschiedlicher Form an der Entwicklung von FED's beteiligte Unternehmen sind Hyundai, Toshiba, Matsushita, Hitachi, Sharp, Seiko-Epson, Mitsubishi, Unipac, NEC, United Microelectronics Corporation, GVC Corporation und Philips [168, 266]. In diesem Zusammenhang sind noch spezielle Entwicklungen einiger Firmen zu nennen, wie das Surface Conduction Electron Emitter Display (Canon) [168, 266, 267] und das High Gain Emissive Display (Telegen) [168, 268]. Auf deren technische Details soll jedoch hier nicht eingegangen werden.

b) Konkurrierende Bildschirmtechnologien und voraussichtliche Marktentwicklung

Die historisch am längsten bestehende und technologisch ausgereifteste Bildschirmtechnologie ist der *CRT*. Er hat ein breites Einsatzgebiet, vor allem in den Bereichen TV und Desktop PC. Er besitzt eine hohe Bildqualität und Farbtreue, kurze Ansprechzeit, große Helligkeit, fast 180° Betrachtungswinkel und hat nicht zuletzt aufgrund seiner weiten Verbreitung einen niedrigen Preis. Nachteile des CRT sind ein hoher Leistungsverbrauch (z. B. 170 W bei einem 17"-Monitor), ein großes Volumen und ein hohes Gewicht, weshalb er für tragbare Anwendungen ungeeignet ist. Er verursacht außerdem "Elektrosmog" und Röntgenstrahlung, ist empfindlich gegenüber äußeren magnetischen Feldern und weist aufgrund seiner sphärischen oder zylindrischen Röhre Bildfehler auf.

Der Anspruch der FED's ist, aufgrund ihrer Eigenschaften die Vorteile der CRT's ohne deren Nachteile zu beinhalten. Wegen ihrer dünnen Bauweise zählen FED's zu den Flachbildschirmen. Die in dieser Sparte am weitesten verbreitete und am längsten entwickelte Technologie sind die *Flüssigkristallbildschirme (LCD's)*. Die Haupteinsatzgebiete der LCD's sind Bildschirme in Taschenrechnern, Kleincomputern, tragbaren Computern und Fahrzeugen, mittlerweile aber auch Bildschirme für Desktop PC's und Fernseher.

Flüssigkristallmoleküle sind stabförmige organische Verbindungen in einer Phase zwischen fest und flüssig (nematische Phase), in der die Moleküle räumlich statistisch verteilt,

aber gleich ausgerichtet sind. Sie sind elektrisch und optisch anisotrop. Befinden sich die Moleküle in der nematischen Phase zwischen zwei Glasplatten mit Rillen, die senkrecht zueinander ausgerichtet sind, reihen sich die "Molekülstäbe" aneinander zu einer verdrehten Kette, welche die Polarisationsrichtung von linear polarisiertem Licht drehen kann. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes richten sich die Moleküle parallel zu den Feldlinien aus, weshalb in diesem Fall keine Drehung der Polarisationsrichtung stattfindet. Da sich die Flüssigkristalle in einer bestimmten Phase befinden müssen, ist der Arbeitstemperaturbereich von LCD's eingeschränkt. In einem LCD befinden sich die Flüssigkristallzellen zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern, so daß die Helligkeit einzelner Sub-Pixel durch eine angelegte Spannung gesteuert werden kann. Bei Passiv Matrix LCD's erfolgt die Ansteuerung über Zeilen- und Spaltenelektroden, was zu einer geringen Geschwindigkeit und geringem Kontrast führt, bei Dünnfilm-Transistor (TFT) LCD's oder Aktiv Matrix (AM)LCD's kann jedes Pixel einzeln über einen TFT angesteuert werden. Ursprünglich wurden AMLCD's auf der Basis teurer einkristalliner Si-Substrate gefertigt, für den Bedarf an größeren Bildschirmen war es jedoch nötig, bei der Herstellung zu polykristallinem Si-Substrat überzugehen (siehe auch [269]).

Das Gerät benötigt eine Lichtquelle, die während der gesamten Betriebszeit an ist, und Farbfilter. Die gesamte Funktionsweise führt zu einem geringen Betrachtungswinkel, der beim AMLCD durch horizontales Schalten in den Zellen zwar verbessert werden kann, was aber zu zusätzlichen Einbußen in der ohnehin geringen Effizienz führt. Die Herstellung der AMLCD's ist aufwendig und mit hohem Ausschuß verbunden, die Qualität der Farbdarstellung ist im Vergleich zu CRT's oder FED's gering. Lange Ansprechzeiten führen bei bewegten Bildern zu einer "Verschmierung" der Bilder. Die AMLCD's liefern ein flimmerfreies Bild und weisen durch die flache Bildschirmoberfläche keine Bildfehler auf. Die wichtigsten Eigenschaften der AMLCD's im Vergleich zu FED's und anderen Arten von Flachbildschirmen sind in Tabelle A.1 zusammengefaßt.

Die Entwicklung voll-farbfähiger *Plasmadisplays* (PD's) ist erst vor wenigen Jahren gelungen. Mittlerweile werden sie als großflächige (21" und 42" Diagonale) Flachbildschirme, hauptsächlich im TV-Bereich, zu noch relativ hohen Preisen verkauft. In PD's wird mittels einer Entladung (Ionisierung von He, Ne oder Xe) UV-Licht erzeugt, wodurch Phosphor zum Leuchten angeregt wird. Wichtige Daten von PD's sind ebenfalls in Tabelle A.1 zu sehen. Sie bieten einen großen Betrachtungswinkel, sind in der Helligkeit zufriedenstellend, farbtauglich, verbrauchen jedoch viel Leistung, sind in der Graustufung begrenzt und sind relativ schwer. Der Pixelabstand von PD's ist relativ groß (ca. 1 mm). Geringere Pixelabstände sind möglich, wie z. B. in einer Entwicklung der Firma Thomson mit 0,375 mm Pixelabstand [270]. Eine Verringerung des Pixelabstandes ist im allgemeinen jedoch mit Einbußen in der Helligkeit verbunden [271].

Tabelle A.1 Vergleich der Eigenschaften verschiedener Flachbildschirmtechnologien nach einer Tabelle von [272], die mit neueren Daten, soweit zugänglich, aktualisiert wurde.

	AMLCD		PD		FED		ELD	VFD
	Produkt	Entwicklung	Produkt	Entwicklung	Produkt	Entwicklung	Entwicklung	Produkt
Bildschirmdiagonale	10,4"	22/40"	21"	42"	5,2"	0,5"-17"	10"	6"
Helligkeit [cd/m ²]	60-80	144/200	170	250	480	bis 3000	210	900
Effizienz [lm/W]	<1	<1	~1	>1	6-8	>9	4	5
Leistung [W]	3,5	30/130	200	300	ca. 1 (10% an)	0,05-≈10	20	25
Auflösung	≥ 640x480	≥ 640x480	640x480	852x480	320x240	≥ 640x480	640x480	256x64
Kontrast	60:1-100:1	100:1/150:1	60:1	100:1	100:1	> 100:1	150:1	300:1
Betrachtungswinkel horiz.;vert.	90°;60°	90°;60°	140°;160°	160°;160°	> 160°;160°	> 160°;160°	160°:160°	160°;160°
Farbe	Ja	Ja	Ja	Ja	Nein	Ja	Ja	Nein
Tiefe [mm]	8,5-30	15,6/50	40	75	11	6-10	10	10
Gewicht [g]	> 50-1200	5500	6000	18000	210	200	200	800
Ansprechzeit	50 ms	23/30 ms	5-10 μs	5-10 μs		<3 μs	~50 ms	5-10 μs
Lebensdauer [h]	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000	>10000
Betriebsspannung [V]	20	30	200	~200	400	250-8000	70	10

Eine weitere vom Potential her vielversprechende Entwicklung im Bereich der Flachbildschirme sind *Elektrolumineszenzdisplays (ELD's)*, speziell organische ELD's und Dünnschicht-ELD's. Deren Einsatzgebiet soll vor allem im Bereich PC und Automobile liegen. Erste Produkte, die auf dieser Technologie basieren, sind oder kommen zur Zeit auf den Markt (siehe z. B. [273]).

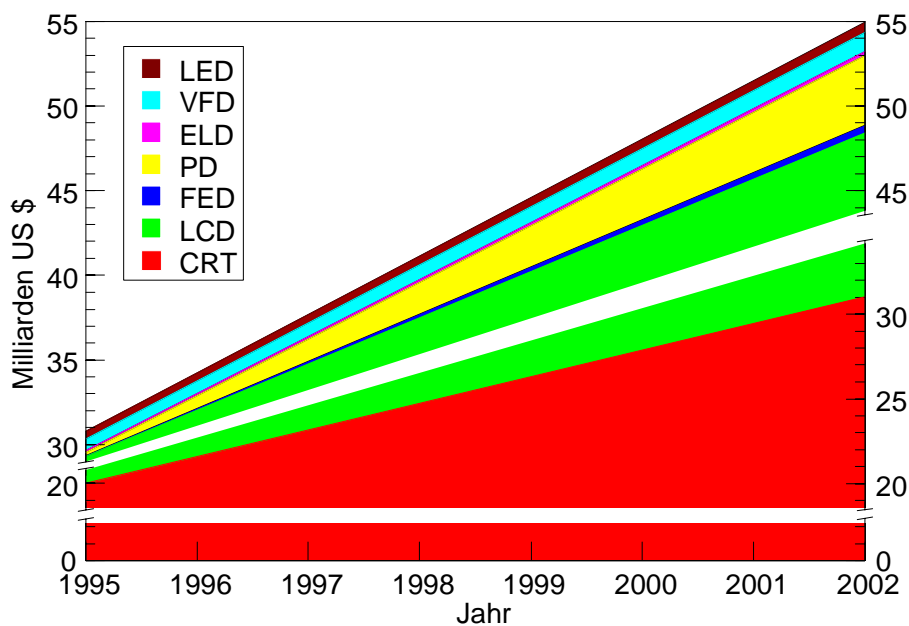


Abb. A.1 Voraussichtliche Entwicklung des Bildschirmmarktes von 1995 bis 2002 (nach [160, 272]). Der Zeitraum zwischen 1995 und 2002 wurde für dieses Diagramm linear interpoliert, stimmt aber mit neueren Zahlen nahezu überein.

Vom physikalischen Prozeß her mit ELD's "verwandt" sind Anzeigen mit Hilfe von *LED's*, die vor allem zur Darstellung geringen Informationsgehaltes eingesetzt werden.

Schon länger auf dem Markt, jedoch sehr eingeschränkt von den Einsatzmöglichkeiten, ist das *Vakuum Fluoreszenz Display (VFD)*. Es besteht aus relativ weit voneinander entfernt liegenden Pixeln einer bestimmten Farbe und ist für Anzeigen mit geringem Informationsgehalt, wie Automobilarmaturen und Audiogeräte, geeignet. Das VFD besteht aus einer Heizkathode mit Extraktionsgitter für jedes Pixel und aus einem Phosphorschirm.

Wie Abb. A.1 zeigt, wird der Bildschirmmarkt gegenwärtig und voraussichtlich auch bis auf weiteres von den CRT's dominiert. Innerhalb der Flachbildschirme spielen jetzt und in Zukunft die LCD's die größte Rolle [160, 272]. Ein nicht geringer Anteil ist auch bei den PD's zu verzeichnen, während VFD's in etwa stagnieren. Der Markt der anderen Technologien wächst, ihr Anteil am Markt bleibt aber relativ gering. Der Grund dafür dürfte in dem erheblichen Investitions- und Entwicklungsaufwand liegen, der für PD's und vor allem für AMLCD's betrieben wurde und wird [274]. Dadurch werden Probleme und Nachteile der AMLCD's, was die vom Markt her interessantesten Einsatzgebiete betrifft, zunehmend beseitigt, während FED's voraussichtlich vorerst in Nischen mit speziellen, extremen Anforderungen eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. W. Wood, *Phys. Rev.* **5**, 1 (1897).
- [2] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* **119**, 173 (1928).
- [3] L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* **121**, 626 (1928).
- [4] E. W. Müller, *Z. Physik* **106**, 541 (1937).
- [5] B. v. Borries, E. Ruska, *Z. techn. Physik* **20**, 225 (1939).
- [6] R. Haefer, *Z. Physik* **116**, 604 (1940).
- [7] D. Alpert, D. A. Lee, E. M. Lyman, H. E. Tomaschke, *J. Vac. Sci. Technol.* **1**, 35 (1964).
- [8] C. J. Bennette, L. W. Swanson, F. M. Charbonnier, *J. Appl. Phys.* **38**, 634 (1967).
- [9] D. K. Davies, M. A. Biondi, *J. Appl. Phys.* **39**, 2979 (1968).
- [10] Ph. Niedermann, *Thèse No 2197*, Universität Genf (1986).
- [11] I. Brodie, *J. Appl. Phys.* **35**, 2324 (1964).
- [12] F. M. Charbonnier, C. J. Bennette, L. W. Swanson, *J. Appl. Phys.* **38**, 627 (1967).
- [13] K. H. Bayliss, R. V. Latham, *Proc. R. Soc. Lond. A* **403**, 285 (1986).
- [14] N. S. Xu, R. V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 477 (1986).
- [15] E. Mahner, *Dissertation WUB-DIS 95-7*, Universität Wuppertal (1995).
- [16] N. Pupeter, *Dissertation WUB-DIS 96-16*, Universität Wuppertal (1996).
- [17] M. Jimenez, R. J. Noer, G. Jouve, J. Jodet, B. Bonin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1038 (1994).
- [18] R. V. Latham, *"High Voltage Vacuum Insulation: The Physical Basis"*, Plenum, London (1981).
- [19] D. Reschke, A. Matheisen, *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity III*, 640, Editoren V. Palmieri und A. Lombardi, Abano Terme (Padua), Italien (1997).
- [20] J. Graber, C. Crawford, J. Kirchgessner, H. Padamsee, D. Rubin, P. Schmueser, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **350**, 572 (1994).
- [21] H. A. Schwettman, J. P. Turneaure, R. F. Waites, *J. Appl. Phys.* **45**, 914 (1974).
- [22] *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity*, Editoren V. Palmieri und A. Lombardi, Abano Terme (Padua), Italien (1997).
- [23] B. H. Wiik, *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity I*, 54, Editoren V. Palmieri und A. Lombardi, Abano Terme (Padua), Italien (1997).
- [24] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, E. R. Westerberg, *J. Appl. Phys.* **47**, 5248 (1976).
- [25] H. F. Gray, *Proc. of the SPIE* **3057**, 214 (1997).
- [26] S. G. Bandy, M. C. Green, C. A. Spindt, M. A. Hollis, W. D. Palmer, B. Goplen, E. G. Wintucky, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 132, Asheville, NC, USA (1998).
- [27] D.-I. Park, J.-H. Lee, S.-H. Hahm, J.-H. Lee, J.-H. Lee, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 148, Asheville, NC, USA (1998).
- [28] C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake, M. E. Kordesch, *Electronic Letters* **27**, 1459 (1991).
- [29] M. T. McClure, R. Schlessner, B. L. McCarson, Z. Sitar, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2067 (1997).
- [30] W. Schottky, *Z. Physik* **14**, 63 (1923).
- [31] B. S. Gossling, *Phil. Mag.* **1**, 609 (1926).
- [32] R. A. Milikan, C. F. Eyring, *Phys. Rev.* **27**, 51 (1926).
- [33] R. J. Piersol, *Phys. Rev.* **31**, 441 (1928).
- [34] L. Nordheim, *Z. Physik* **46**, 833 (1928).
- [35] R. H. Good, E. W. Müller, *"Handbuch der Physik"* **21**, 176, Springer-Verlag, Berlin (1956).
- [36] W. P. Dyke, J. K. Trolan, *Phys. Rev.* **89**, 799 (1953).
- [37] C. D. Ehrlich, E. W. Plummer, *Phys. Rev. B* **18**, 3767 (1978).
- [38] T. E. Stern, B. S. Gossling, R. H. Fowler, *Proc. Roy. Soc. London A* **124**, 699 (1929).
- [39] E. L. Murphy, R. H. Good, *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956).

- [40] R. D. Young, *Phys. Rev.* **113**, 110 (1959).
- [41] J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 487 (1973).
- [42] W. B. Nottingham, *Phys. Rev.* **59**, 906 (1941).
- [43] I. Brodie, *Int. J. Electronics* **18**, 223 (1965).
- [44] J. Paulini, T. Klein, G. Simson, *J. Phys. D* **26**, 1310 (1993).
- [45] R. D. B. Whitcutt, B. H. Blott, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 639 (1969).
- [46] T. Utsumi, *IEEE Transactions on Electron Devices* **38**, 2276 (1991).
- [47] G. E. Vibrans, *Tech. Report 353*, MIT Lincoln Laboratory (1964).
- [48] Solution of **MA**xwell's Equations by the **Finite Integration Algorithm**, Version 3.20, Computer Simulation Technology (CST) GmbH, Darmstadt.
- [49] B. M. Cox, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, 2065 (1975).
- [50] N. K. Allen, B. M. Cox, R. V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 969 (1979).
- [51] G. P. Beukema, *Physica* **104C**, 35 (1981).
- [52] C. S. Athwal, R. V. Latham, *Physica* **104C**, 46 (1981).
- [53] R. J. Noer, *Appl. Phys. A* **28**, 1 (1982).
- [54] T. Habermann, A. Göhl, G. Müller, N. Pupeter, H. Piel, *Proc. of the 5th Eur. Particle Acc. Conf.* **3**, 2082, Editoren: S. Myers, A. Pacheco, R. Pascual, Ch. Petit-Jean-Genaz, J. Poole, Barcelona (1996).
- [55] N. Pupeter, A. Göhl, T. Habermann, A. Kirschner, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, *Particle Accelerators* **53**, 77 (1996).
- [56] E. Mahner, *Particle Accelerators* **46**, 67 (1994).
- [57] N. Pupeter, E. Mahner, A. Matheisen, G. Müller, H. Piel, D. Proch, *Proc. of the 4th Eur. Particle Acc. Conf.* **3**, 2066, Editoren: V. Suller, Ch. Petit-Jean-Genaz, World Scientific Publishing, London (1994).
- [58] T. Habermann, *Diplomarbeit WU D 95-30*, Universität Wuppertal (1995).
- [59] R. E. Hurley, P. J. Dooley, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**, L195 (1977).
- [60] R. E. Hurley, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12**, 2229 (1979).
- [61] N. K. Allen, R. V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11**, L55 (1978).
- [62] R. V. Latham, *Vacuum* **32**, 137 (1982).
- [63] J. G. Simmons, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 613 (1971).
- [64] K. H. Bayliss, R. V. Latham, *Vacuum* **35**, 211 (1985).
- [65] J. G. Simmons, *Phys. Rev.* **166**, 912 (1968).
- [66] R. V. Latham, M. S. Mousa, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 699 (1986).
- [67] M. S. Mousa, R. V. Latham, *J. de Physique* **47**, C7 - 139 (1986).
- [68] M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* **51**, 397 (1980).
- [69] J. Halbritter, *Appl. Phys. A* **43**, 1 (1987).
- [70] M. Grundner, J. Halbritter, *J. Appl. Phys.* **51**, 5396 (1980).
- [71] J. M. Honig, A. P. B. Sinha, W. E. Wahnsiedler, H. Kuwamoto, *Phys. Stat. Solidi (b)* **73**, 651 (1976).
- [72] C. R. Brundle, *Surf. Sci.* **48**, 99 (1975).
- [73] S. Hofmann, "Wilson and Wilson's Comprehensive analytical chemistry" **IX**, 89, Editor G. Svehla, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1979).
- [74] J. G. Simmons, R. R. Verderber, J. Lytollis, R. Lomax, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 675 (1966).
- [75] J. G. Simmons, R. R. Verderber, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 197 (1967).
- [76] R. D. Gould, C. A. Hogarth, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8**, L92 (1975).
- [77] N. S. Xu, R. V. Latham, *Surf. Sci.* **274**, 147 (1992).
- [78] N. S. Xu, R. V. Latham, *Surf. Sci.* **376**, 411 (1997).
- [79] Ph. Niedermann, N. Sankarraman, R. Noer, Ø. Fischer, *J. Appl. Phys.* **59**, 892 (1986).

- [80] M. Jimenez, R. J. Noer, G. Jouve, C. Antoine, J. Jodet, B. Bonin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1503 (1993).
- [81] A. Zeitoun-Fakiris, B. Jüttner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 750 (1991).
- [82] A. Zeitoun-Fakiris, B. Jüttner, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 960 (1988).
- [83] L. W. Swanson, L. C. Crouser, *Phys. Rev.* **163**, 622 (1967).
- [84] H. E. Clark, R. D. Young, *Surf. Sci.* **12**, 385 (1968).
- [85] L. W. Swanson, R. W. Strayer, F. M. Charbonnier, *Surf. Sci.* **2**, 177 (1964).
- [86] G. Ehrlich, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **35**, 1421 (1961).
- [87] R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **21**, 1869 (1953).
- [88] T. A. Delchar, G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
- [89] L. Schmidt, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **42**, 3573 (1965).
- [90] A. Bell, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **44**, 1065 (1966).
- [91] L. W. Swanson, A. E. Bell, *Adv. Electron. Electron Physics* **32**, 193 (1973).
- [92] W. Ermrich, A. van Oostrom, *Solid State Communications* **5**, 471 (1967).
- [93] T. Habermann, A. Göhl, D. Nau, G. Müller, H. Piel, M. Wedel, *Particle Accelerators* **61**, [401]/137 (1998).
- [94] G. Ehrlich, T. W. Hickmott, F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **28**, 506 (1958).
- [95] C. B. Duke, M. E. Alferieff, *J. Chem. Phys.* **46**, 923 (1967).
- [96] K. M. Ho, S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **15**, 1755 (1977).
- [97] U. Klein, *Dissertation WUB-DI 81-2*, Universität Wuppertal (1981).
- [98] H. Schopper, H. Strube, L. Szecsi, *KfK-Extern 3/68-6*, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1968).
- [99] R. W. Röth, *Dissertation WUB-DIS 92-12*, Universität Wuppertal (1992).
- [100] D. Reschke, *Dissertation WUB-DIS 95-5*, Universität Wuppertal (1995).
- [101] TESLA-Kollaboration, *TESLA TEST FACILITY LINAC – Design Report TESLA 95-01*, DESY, Hamburg (1995).
- [102] C. Kittel, *"Einführung in die Festkörperphysik"*, R. Oldenbourg Verlag, München (1991).
- [103] F. P. Bundy et al., *Nature* **176**, 51 (1955).
- [104] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **21**, L183 (1982).
- [105] J. T. Wang, Y. Z. Wan, Z. J. Liu, H. Wang, D. W. Zhang, Z. Q. Huang, *Mat. Lett.* **33**, 311 (1998).
- [106] J. T. Wang, Y. Z. Wan, D. W. Zhang, Z. J. Liu, Z. Q. Huang, *J. Mat. Res.* **12**, 3250 (1997).
- [107] J. Ahn, F. H. Tan, S. Tan, *J. Mat. Sci. Lett.* **12**, 775 (1993).
- [108] S. Yugo, T. Kanal, T. Kimura, T. Muto, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1036 (1991).
- [109] Y. K. Kim, Y. S. Han, J. Y. Lee, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 96 (1998).
- [110] R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowsky, L. Ley, M. Albrecht, H. P. Strunk, *J. Appl. Phys.* **83**, 531 (1998).
- [111] R. Sauer, *Phys. Bl.* **51**, 399 (1995).
- [112] H. E. Hintermann, A. K. Chattopadhyay, *Anal. of the CIRP* **42/2**, 769 (1993).
- [113] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, *J. Cryst. Growth* **62**, 642 (1983).
- [114] S. Matsumoto, *J. Mat. Sci. Lett.* **4**, 600 (1985).
- [115] A. Sawabe, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 146 (1985).
- [116] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 437 (1988).
- [117] R. Heiderhoff, *Dissertation*, Universität Wuppertal (1997).
- [118] R. Messier, A. R. Badzian, T. Badzian, K. E. Spear, P. Bachmann, R. Roy, *Thin Solid Films* **153**, 1 (1987).
- [119] J. Robertson, *Thin Solid Films* **296**, 61 (1997).
- [120] S. P. Bugaev, A. D. Korotaev, K. V. Oskomov, N. S. Sochugov, *Surface and Coatings Technology* **96**, 123 (1997).

- [121] H. Qingrun, J. Gao, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10333 (1997).
- [122] S. S. Wagal, E. M. Juengerman, C. B. Collins, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 187 (1988).
- [123] J. E. Field (Ed.), *"The properties of natural and synthetic diamond"*, 668, Academic Press, London (1992).
- [124] M. Binggeli, J.-P. Dan, A. Grisel, W. Haenni, H. E. Hintermann, P. Krebs, C. Mueller, *Proc. of the 2nd Intern. Conf. on the Application of Diamond Films and Related Materials*, 51, Editoren: M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Tzeng, W. A. Yarbrough, Tokyo, Japan (1993).
- [125] K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, T. Kurosu, M. Iida, T. Nakamura, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 840 (1991).
- [126] S. A. Grot, G. Sh. Gildenblat, *IEEE Electr. Dev. Lett.* **13**, 462 (1992).
- [127] A. Hokazono, H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7133 (1997).
- [128] B. Ittermann, K. Bharuth-Ram, H. Metzner, M. Füllgrabe, M. Heemeier, F. Kroll, F. Mai, K. Marbach, P. Meier, D. Peters, H. Thieß, H. Ackermann, H.-J. Stöckmann, J. P. F. Sellschop, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3658 (1997).
- [129] A. T. Collins, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **162**, 3 (1990).
- [130] N. Fujimori, T. Imai, A. Doi, *Vacuum* **36**, 99 (1986).
- [131] M. Aslam, G. S. Yang, A. Masood, *Proc. of the SPIE* **2151**, Diamond-Film Semiconductors, 145 (1994).
- [132] G. Jungnickel, P. K. Sitch, Th. Frauenheim, B. R. Eggen, M. I. Heggie, C. D. Latham, C. S. G. Cousins, *Phys. Rev. B* **57**, R661 (1998).
- [133] J. F. Prins, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 950 (1982).
- [134] N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito, A. Hiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 6312 (1994).
- [135] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1979).
- [136] J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc, R. J. Nemanich, *Phys. Rev. B* **50**, 5803 (1994).
- [137] G. D. Kubiak, K. W. Kolasinski, *Phys. Rev. B* **39**, 1381 (1989).
- [138] B. B. Pate, P. M. Stefan, C. Binns, P. I. Jupiter, M. L. Shek, I. Lindau, W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 349 (1981).
- [139] L. Diederich, P. Aebi, O. M. Küttel, E. Maillard-Schaller, R. Fasel, L. Schlapbach, *Surf. Sci.* **393**, L77 (1997).
- [140] G. Rangelov, B. Dose, *Surf. Sci.* **395**, 1 (1998).
- [141] N. S. Xu, R. V. Latham, Y. Tzeng, *Electronic Letters* **29**, 1596 (1993).
- [142] N. S. Xu, Y. Tzeng, R. V. Latham, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26**, 1776 (1993).
- [143] D. Hong, M. Aslam, *Le Vide, les Couches Minces* **271**, 96 (1994).
- [144] K. V. Ravi, *Materials Science and Engineering B* **19**, 203 (1993).
- [145] K. L. Jensen, *Le Vide, les Couches Minces* **271**, 162 (1994).
- [146] Z.-H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, T. E. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 526 (1995).
- [147] M. Fanciulli, T. D. Moustakas, *Phys. Rev. B* **48**, 14982 (1993).
- [148] W. V. M. Machado, J. Kintop, M. L. De Siqueira, L. G. Ferreira, *Phys. Rev. B* **47**, 13219 (1993).
- [149] P. Lerner, N. M. Miskovsky, P. H. Cutler, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 900 (1998).
- [150] P. B. Lerner, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 337 (1997).
- [151] Z.-H. Huang, M. S. Chung, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, T. E. Sullivan, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1235 (1995).
- [152] P. Lerner, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 398 (1997).
- [153] Q.-A. Huang, M. Qin, B. Zhang, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 300, Kyongju, Korea (1997).
- [154] M. W. Geis, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2060 (1996).

- [155] G. J. Wojak, V. V. Zhirnov, W. B. Choi, J. J. Cuomo, J. J. Hren, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 146, Kyongju, Korea (1997).
- [156] V. V. Zhirnov, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 485, Kyongju, Korea (1997).
- [157] W. B. Choi, R. Schlessler, G. Wojak, J. J. Cuomo, Z. Sitar, J. J. Hren, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 716 (1998).
- [158] R. Schlessler, B. L. McCarron, Z. Sitar, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 226, Asheville, NC, USA (1998).
- [159] A. Göhl, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Wuppertal.
- [160] Stanford Resources, Inc. (1997).
- [161] PixTech, <http://www.pixtech.com> (1999).
- [162] R. Baptist, F. Bachelet, C. Constancias, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 385 (1997).
- [163] S. Kanemaru, K. Ozawa, K. Ehara, T. Hirano, H. Tanoue, J. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7736 (1997).
- [164] S. Kanemaru, J. Itoh, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 80, Asheville, NC, USA (1998).
- [165] J. W. Kim, S. S. Hong, J. H. Choi, S. H. Kim, J. M. Kim, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 65, Asheville, NC, USA (1998).
- [166] E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, N. N. Chubun, A. N. Stepanova, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 450 (1997).
- [167] O. Prache, *Proc. of the SPIE* **3057**, 225 (1997).
- [168] J. Ghrayeb, T. W. Jackson, R. Daniels, D. G. Hopper, *Proc. of the SPIE* **3057**, 237 (1997).
- [169] Micron Display Technology, <http://www.micron.com/mdt> (1998/99).
- [170] Candescant Technologies Corporation, <http://www.candescant.com> (1998/99).
- [171] Field Emission Picture Element Technology, Tochterunternehmen von SI Diamond Technology, <http://www.diamond.com/fepet> (1998/99).
- [172] H. Makishima, H. Imura, M. Takahashi, H. Fukui, A. Okamoto, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 194, Kyongju, Korea (1997).
- [173] H. F. Gray, J. L. Shaw, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 220, Kyongju, Korea (1997).
- [174] Y. V. Gulyaev, Y. F. Zakaharchenko, I. S. Nefedov, N. I. Sinitsyn, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 640, Kyongju, Korea (1997).
- [175] V. V. Zhirnov, E. I. Givargizov, N. N. Chubun, A. N. Stepanova, *Proc. of the 10th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 490, Kyongju, Korea (1997).
- [176] Central Research Laboratories, <http://www.crl.co.uk> (1998).
- [177] E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, N. N. Chubun, A. B. Voronin, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 442 (1997).
- [178] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, L. R. Baylor, A. A. Puretzky, G. E. Jellison, D. B. Geohegan, M. J. Paulus, C. E. Thomas, M. L. Simpson, J. A. Moore, E. Voelkl, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 178, Asheville, NC, USA (1998).
- [179] H. Pearce-Percy, F. Abboud, R. Garcia, M. Mankos, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2754 (1997).
- [180] I. Honjo, Y. Endo, S. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 2742 (1997).
- [181] A. Gasper, C. Piel, T. Weis, A. Göhl, T. Habermann, G. Müller, *Proc. of the 6th Eur. Particle Acc. Conf.*, Stockholm (1998).
- [182] G. N. Fursey, L. A. Shirochin, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 142, Asheville, NC, USA (1998).
- [183] X. Tao, S. Xia, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 150, Asheville, NC, USA (1998).

- [184] D. Nicolaescu, V. Filip, F. Okuyama, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4615 (1997).
- [185] M. I. Marques, P. A. Serena, D. Nicolaescu, J. Itoh, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 156, Asheville, NC, USA (1998).
- [186] K. Uemura, S. Kanemaru, J. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7754 (1997).
- [187] D. Arslan, A. DasGupta, M. Flath, H. L. Hartnagel, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 287, Asheville, NC, USA (1998).
- [188] T. Sakai, T. Ono, N. Sakuma, K. Nakayama, H. Ohashi, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 144, Asheville, NC, USA (1998).
- [189] R. Heiderhoff, *Diplomarbeit WU D 91-37*, Universität Wuppertal (1991).
- [190] D. Nau, *Diplomarbeit WU D 98-21*, Universität Wuppertal (1998).
- [191] D. Briggs, M. P. Seah, *"Practical Surface Analysis" 1*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester (1990).
- [192] A. Kirschner, *Diplomarbeit WU D 95-20*, Universität Wuppertal (1995).
- [193] R. Wechsung, *Vakuum-Technik* **8/26** (1977).
- [194] P. Sigmund, *Phys. Rev.* **184**, 383 (1969).
- [195] P. Sigmund in R. Behrisch, *"Sputtering by Particle Bombardment" I*, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [196] S. Hosaka, S. Hashimoto, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 1712 (1978).
- [197] W. Eckstein, *"Computer Simulation of Ion-Solid Interactions"*, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [198] J. P. Biersack, W. Eckstein, *Appl. Phys. A* **34**, 73 (1984).
- [199] D. W. Hoffmann, T. S. Morley, J. S. Solomon, *"Argon Sputtering Yields of selected Elements"*, American Vacuum Society.
- [200] M. Wedel, *Diplomarbeit WU D 97-26*, Universität Wuppertal (1997).
- [201] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark, *"The stopping and range of ions in solids"*, Pergamon Press, New York (1985).
- [202] Die Filme wurden uns für die Kalibrierung von M. Perpeet freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [203] zur Verfügung gestellt vom Lehrstuhl Prof. J. Engemann, Universität Wuppertal.
- [204] zur Verfügung gestellt vom Lehrstuhl Prof. C. M. Sotomayor Torres, Universität Wuppertal.
- [205] zur Verfügung gestellt vom Lehrstuhl von Prof. Anton, Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg.
- [206] M. Christ, *Diplomarbeit*, Lehrstuhl für Experimentalphysik IV, Universität Augsburg (1997).
- [207] M. Mermoux, F. Roy, B. Marcus, L. Abello, G. Lucazeau, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 519 (1992).
- [208] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, *Phys. Rev. B* **40**, 1817 (1989).
- [209] P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 422 (1992).
- [210] E. Gheeraert, A. Deneuville, A. M. Bonnot, L. Abello, *Diamond Relat. Mater.* **1**, 525 (1992).
- [211] A. Knuth, *Diplomarbeit WU D 93-31*, Universität Wuppertal (1993).
- [212] W. T. Diamond, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 707 (1998).
- [213] W. T. Diamond, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 720 (1998).
- [214] *Proc. of the 6th Eur. Particle Acc. Conf.*, Stockholm (1998).
- [215] W. Singer, D. Proch, A. Brinkmann, *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity IV*, 850, Editoren V. Palmieri und A. Lombardi, Abano Terme (Padua), Italien (1997).
- [216] D. Bloess, *Proc. of the 2nd Workshop on RF Superconductivity*, 409, Editor H. Lengeler, CERN, Genf (1984).
- [217] E. Mahner, G. Müller, H. Piel, N. Pupeter, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 607 (1995).
- [218] G. Müller, A. Göhl, T. Habermann, A. Matheisen, D. Nau, D. Proch, D. Reschke, *Proc. of the 6th Eur. Particle Acc. Conf.*, Stockholm (1998).

- [219] W.-D. Möller, M. Pekeler, *Proc. of the 5th Eur. Particle Acc. Conf.* **3**, 2103, Editoren: S. Myers, A. Pacheco, R. Pascual, Ch. Petit-Jean-Genaz, J. Poole, Barcelona (1996).
- [220] D. Reschke, DESY, Hamburg, private Mitteilungen.
- [221] P. Kneisel, *Proceedings of the Workshop on RF-Superconductivity*, KfK-Report **3019**, 27, Editor M. Kuntze, Karlsruhe (1980).
- [222] C. Z. Antoine, *Proc. of the 3rd Eur. Particle Acc. Conf.*, 1319, Editoren: H. Henke, H. Homeyer, Ch. Petit-Jean-Genaz, Berlin (1992).
- [223] J. Knobloch, *CLNS Thesis 97-3*, Cornell University, Ithaca, NY (1997).
- [224] K. Saito, H. Inoue, E. Kako, T. Fujino, S. Noguchi, M. Ono, T. Shishido, *Proc. of the 8th Workshop on RF Superconductivity IV*, 795, Editoren V. Palmieri und A. Lombardi, Abano Terme (Padua), Italien (1997).
- [225] M. Hein, L. Ponto, *Externer Bericht WU B 86-17*, Universität Wuppertal (1986).
- [226] K. Saito, Y. Kojima, T. Furuya, S. Mitsunobu, S. Noguchi, K. Hosoyama, T. Nakazato, T. Tajima, K. Asano, *Proc. of the 4th Workshop on RF Superconductivity 2*, 635, Editor Y. Kojima, KEK, Tsukuba, Japan (1989).
- [227] T. Higuchi, K. Saito, S. Nochuchi, M. Ono, E. Kako, T. Shishido, Y. Funahashi, H. Inoue, T. Suzuki, *Proc. of the 7th Workshop on RF Superconductivity 2*, 723, Editor B. Bonin, IN2P3, Gif sur Yvette, Frankreich (1995).
- [228] E. Kako, S. Nochuchi, M. Ono, K. Saito, T. Shishido, T. Fujino, Y. Funahashi, H. Inoue, M. Matsuoka, T. Higuchi, T. Suzuki, H. Umezawa, *Proc. of the 7th Workshop on RF Superconductivity 2*, 425, Editor B. Bonin, IN2P3, Gif sur Yvette, Frankreich (1995).
- [229] D. K. Davies, M. A. Biondi, *J. Appl. Phys.* **37**, 2969 (1966).
- [230] G. A. Farrall, M. Owens, F. G. Hudda, *J. Appl. Phys.* **46**, 610 (1975).
- [231] Ultrafinish Technology Co. Ltd., Japan.
- [232] P. Kneisel, unveröffentlicht.
- [233] D. Moffat, P. Barnes, J. Graber, L. Hand, W. Hartung, T. Hays, J. Kirchgessner, J. Knobloch, R. Noer, H. Padamsee, D. Rubin, J. Sears, *Particle Accelerators* **40**, 85 (1992).
- [234] J. Graber, J. Kirchgessner, D. Moffat, J. Knobloch, H. Padamsee, D. Rubin, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **350**, 582 (1994).
- [235] E. A. Litvinov, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **EI-20**, 683 (1985).
- [236] B. Jüttner, *IEEE Transactions on Plasma Science* **PS-15**, 474 (1987).
- [237] G. N. Fursey, L. M. Baskin, D. V. Glazanov, A. O. Yevgen'ev, A. V. Kotcheryzhenkov, S. A. Polezhaev, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 232 (1998).
- [238] R. J. Noer, *Proc. of the 5th Workshop on RF Superconductivity 1*, 236, Editor R. Sundelin, CEBAF, Newport News, VA, USA (1993).
- [239] S. Bajic, R. Latham, *J. Phys. D* **21**, 943 (1988).
- [240] J. Halbritter, *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **EI-18**, 253 (1983).
- [241] G. Jander, H. Spandau, "Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie", 10. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [242] L. Wolf, "Theoretische Chemie" **2**, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig (1942).
- [243] G. Herzberg, "Molekülspektren und Molekülstruktur" **I**, Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden (1939).
- [244] A. Nilsson, *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **93**, 143 (1998).
- [245] N. Pupeter, A. Göhl, T. Habermann, E. Mahner, G. Müller, H. Piel, Ph. Niedermann, W. Hänni, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2056 (1996).
- [246] A. Göhl, *Diplomarbeit WU D 96-05*, Universität Wuppertal (1996).
- [247] A. Müller, *Studienarbeit, FB13*, Universität Wuppertal (1994).

- [248] R. Heiderhoff, R. Spitzl, M. Maywald, V. Raiko, L. J. Balk, J. Engemann, *Proc. of the SPIE* **2151**, 59 (1994).
- [249] T. Habermann, A. Göhl, G. Müller, N. Pupeter, H. Piel, B. Aschermann, V. Raiko, R. Spitzl, J. Engemann, *Proc. of the 9th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 258, St. Petersburg, Rußland (1996).
- [250] A. Göhl, T. Habermann, G. Müller, D. Nau, M. Wedel, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, *Diamond Relat. Mater.* **7**, 666 (1998).
- [251] T. Habermann, A. Göhl, D. Nau, M. Wedel, G. Müller, M. Christ, M. Schreck, B. Stritzker, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 693 (1998).
- [252] M. Schreck, B. Stritzker, *Phys. Stat. Sol.* **154**, 197 (1996).
- [253] M. Park, W. B. Choi, R. Schlessler, A. T. Sowers, L. Bergman, R. J. Nemanich, Z. Sitar, J. J. Hren, J. J. Cuomo, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 269, Asheville, NC, USA (1998).
- [254] H. Ji, Z. S. Jin, J. Y. W, X. Y. Lu, B. B. Liu, W. C. Jin, G. Yuan, C. C. Jin, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 248, Asheville, NC, USA (1998).
- [255] K. C. Walter, H. H. Kung, C. J. Maggiore, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1320 (1997).
- [256] A. Wisitsora-at, W. P. Kang, J. L. Davidson, D. V. Kerns, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3394 (1997).
- [257] N. A. Fox, W. N. Wang, T. J. Davis, J. W. Steeds, P. W. May, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2337 (1997).
- [258] M. Park, W. B. Choi, D. R. McGregor, L. Bergman, R. J. Nemanich, J. J. Hren, J. J. Cuomo, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 271, Asheville, NC, USA (1998).
- [259] V. Raiko, R. Spitzl, B. Aschermann, D. Theirich, J. Engemann, N. Pupeter, T. Habermann, G. Müller, *Thin Solid Films* **290-291**, 190 (1996).
- [260] Motorola, <http://www.mot.com> (1999).
- [261] W.-C. Wang, C.-H. Tsai, K.-L. Tsai, Y.-S. Fran, C.-Y. Sheu, L.-K. Hseu, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 38, Asheville, NC, USA (1998).
- [262] A. Palevsky, J. R. Visinski, *Proc. of the SPIE* **3057**, 249 (1997).
- [263] H. Kim, J. W. Huh, M. J. Kim, H. S. Kim, J. Y. Oh, Y. R. Cho, H. S. Jeong, S. Ahn, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 192, Asheville, NC, USA (1998).
- [264] J. M. Kim, J. P. Hong, N. S. Park, J. W. Kim, J. H. Choi, J. H. Kang, J. E. Jang, Y. S. Ryu, Y. C. Yu, *Proc. of the 4th Asian Symposium on Information Display*, 137, Editoren: H. S. Kwok, M. Wong, Hong Kong (1997).
- [265] J. M. Kim, J. E. Jung, N. S. Park, Y. S. Ryu, Y. J. Park, N. S. Cha, Y. C. Yu, *Proc. of the 11th Intern. Vac. Microelectronics Conf.*, 40, Asheville, NC, USA (1998).
- [266] D. E. Mentley, *Channel Magazine* (Semiconductor Equipment and Materials International, intern. trade association, <http://www.semi.org>), 1997.
- [267] C. Chinnock, *Laser Focus World* **33**, 121 (1997).
- [268] Telegen, <http://www.telegen.com> (1998).
- [269] *Proc. of the 4th Asian Symposium on Information Display*, Editoren: H. S. Kwok, M. Wong, Hong Kong (1997).
- [270] H. Uchiike, *Proc. of the 4th Asian Symposium on Information Display*, 17, Editoren: H. S. Kwok, M. Wong, Hong Kong (1997).
- [271] S. Harada, A. Iwata, M. Tanaka, *Proc. of the 4th Asian Symposium on Information Display*, 45, Editoren: H. S. Kwok, M. Wong, Hong Kong (1997).
- [272] J. D. Lee, Samsung, *Channel Magazine* (Semiconductor Equipment and Materials International, intern. trade association, <http://www.semi.org>), 1997.
- [273] Pioneer, <http://www.pioneerelectronics.com> (1999).
- [274] R. Young, *Channel Magazine* (Semiconductor Equipment and Materials International, intern. trade association, <http://www.semi.org>), 1997.